



**Universidad de Guanajuato**  
**División de Ciencias e Ingenierías**  
Campus León

**Síntesis de perovskitas de yodoestaño de litio y su aplicación en supercapacitores**

Tesis que presenta:

**Luis Salvador Valle García**

Para obtener el grado de:

**Maestro en Ciencias Aplicadas**

Director de Tesis:  
Dr. Christian Gómez Solís

Co-Director:  
Dr. Jorge Roberto Oliva Uc

Esta tesis fue revisada por:

- *Dr. Carlos Eduardo Molina Guerrero*
- *Dr. Eduardo Montes Ramírez*
- *Dr. Miguel Ángel Ruíz Gómez*
- *Dr. José Alfonso Pinedo Escobar*

León, Guanajuato, México

## **Agradecimientos.**

*Este trabajo va dedicado a todas aquellas personas que me han apoyado durante todos estos años. En particular a mi papá, mi mamá, mi hermano y mi hermana, que juntos hemos pasado muchas situaciones adversas y siempre salimos adelante, me han demostrado que no importa que tan complicadas se tornen las situaciones, con dedicación y esfuerzo todo se puede.*

*A aquellos amigos quienes me demostraron que la familia no solo es aquella con la que naces, sino también las personas que eliges a lo largo de tu vida, yo no tengo duda que he elegido bien a quienes ahora puedo llamar familia. En especial a Ulises y Sandra, quienes me demostraron que la frase “en las buenas y en las malas” no solo son palabras, sino que de verdad hay quienes lo cumplen.*

*Le agradezco profundamente a las personas con las que tuve la dicha convivir los dos años de maestría, no solo en la parte académica sino en lo personal aprendí bastante de cada uno de ustedes, nos queda claro que no siempre se hace lo que se puede con lo que se tiene, sino que se hace más de lo que se debería. Tanto compañeros estudiantes como colegas doctores, las palabras no bastan para agradecerles por todo este tiempo.*

*A aquellos estudiantes, que con gusto ahora llamo mis amigos, con los que pude tener mis primeras experiencias como profesional en el área de investigación. Espero haber podido contribuir en algo en su vida académica y profesional, porque yo de ustedes aprendí mucho. Así como al director y personal académico de la ENMSCHL por darme la oportunidad de generar más experiencia en el campo de la docencia y por creer en mis capacidades.*

*A mi asesor y co-asesor, por permitirme formar parte del grupo y darme las herramientas suficientes para poder aprender lo que ahora sé.*

*Para aquellos con quienes tuve el gusto y el placer de compartir mi vida universitaria, ahora vemos que el esfuerzo, las noches de desvelo y estrés por fin están dando sus frutos. Ya sea que hayas coincidido en clases, en la división, en el laboratorio o en alguna fiesta, de todos pude llevarme un aprendizaje y realmente han contribuido en mi desarrollo como persona y como profesional.*

*Al Laboratorio Nacional de Nano y Biomateriales, en el CINVESTAV unidad Mérida por apoyar con las caracterizaciones de este trabajo.*

*Al CONACYT por la beca de manutención que recibí durante los dos años de la maestría.*

## Resumen

En este trabajo se sintetizó un material tipo perovskita utilizando litio, estaño y yodo, mediante un método coloidal ya reportado en la literatura para materiales similares con el fin de usarlos como electrodos para supercapacitores. Asimismo, se estudió la síntesis de solventes eutécticos con mezclas de etilenglicol y cloruro de colina en razón 1:1 y 2:1 en razón mol-mol, con el fin de utilizarlo como electrolito en un sistema de almacenamiento de energía como supercapacitores. De acuerdo con los resultados de difracción y microscopía electrónica de barrido, se obtuvo un material cristalino con una morfología de poliedros que forman cúmulos. En los resultados de las pruebas electroquímicas, en las voltamperometrías cíclicas se observa un comportamiento de un capacitor de doble capa electroquímica. Por otra parte, las curvas de carga-descarga galvanostática muestran que el dispositivo posee una capacitancia específica de 83.79 F/g, una densidad de energía de 10.78 mWh/Kg y una densidad de potencia de 2257.23 W/Kg para el sistema con el solvente eutéctico con la razón 2:1, estos resultados fueron ligeramente superiores a la otra relación del solvente eutéctico pero fueron 3 órdenes de magnitud mayores comparados con los obtenidos utilizando electrolitos de estado sólido reportados en literatura. Además, al evaluar la descarga a circuito abierto se encontró que después de una hora este sistema mantenía un voltaje constante de 170 mV, con la curva de Nyquist se encontró la impedancia y la capacitancia de la celda que se utilizó dando como resultado una capacitancia de 6.37  $\mu$ F.

## Índice

<b>1</b>	<b>Introducción</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Objetivos</b> .....	<b>2</b>
<b>3</b>	<b>Estado del arte</b> .....	<b>3</b>
3.1	Baterías, capacitores y supercapacitores.....	4
3.2	Procesos faradaicos y no faradaicos.....	8
3.3	Técnicas para evaluar a cualquier dispositivo de almacenamiento de energía.....	9
3.4	Electrodos y electrolitos en dispositivos de almacenamiento de energía.....	15
3.5	Perovskitas de halogenuros.....	18
3.6	Solventes eutécticos.....	21
<b>4</b>	<b>Desarrollo Experimental</b> .....	<b>24</b>
4.1	Síntesis del yoduro de estaño.....	24
4.2	Síntesis del oleato de litio.....	26
4.3	Síntesis de la perovskita.....	28
4.4	Caracterizaciones.....	30
4.5	Preparación de electrolitos para las pruebas electroquímicas.....	31
<b>5</b>	<b>Resultados y discusión</b> .....	<b>34</b>
5.1	Difracción de Rayos X.....	34
5.2	Microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de electrones dispersados.....	37
5.3	Espectroscopía de absorción y Raman.....	39
5.4	Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X.....	43
5.5	Pruebas electroquímicas.....	45
<b>6</b>	<b>Conclusiones</b> .....	<b>56</b>
<b>7</b>	<b>Referencias</b> .....	<b>58</b>

## Tabla de tablas

<i>Tabla 1.- Tiempos de carga y descarga para el sistema con solventes eutécticos usando bajas corrientes. ....</i>	<i>48</i>
<i>Tabla 2.- Tiempos de carga y descarga para el sistema con solventes eutécticos usando altas corrientes. ....</i>	<i>48</i>
<i>Tabla 3.- Tiempos de carga y descarga para el sistema con electrolito ácido. ....</i>	<i>50</i>
<i>Tabla 4.- Capacitancias específicas para los solventes eutécticos calculadas a partir de la carga-descarga para corrientes bajas. ....</i>	<i>50</i>
<i>Tabla 5.- Capacitancias específicas para los solventes eutécticos calculadas a partir de la carga-descarga para corrientes altas. ....</i>	<i>51</i>
<i>Tabla 6.- Capacitancias específicas calculadas a partir de la carga-descarga para el electrolito ácido. ....</i>	<i>51</i>
<i>Tabla 7.- Comparación entre el sistema obtenido y lo reportado en literatura. ....</i>	<i>54</i>

## Tabla de Figuras

<i>Figura 1.- Diagrama de Ragone para comparar los dispositivos de almacenamiento de energía.....</i>	<i>4</i>
<i>Figura 2.- Ejemplo de la doble capa de Helmholtz en un EDLC. ....</i>	<i>7</i>
<i>Figura 3.- Voltamperometría cíclica en donde se muestra a) un proceso faradaico y b) un proceso no faradaico. ....</i>	<i>10</i>
<i>Figura 4.- Curva GCD ideal para un material con comportamiento de doble capa.....</i>	<i>11</i>
<i>Figura 5.- Curva de Nyquist característica en un proceso electroquímico. ....</i>	<i>14</i>
<i>Figura 6.- Publicaciones por año de perovskitas en celdas solares y en almacenamiento de energía (datos recuperados de PubMed). ....</i>	<i>19</i>
<i>Figura 7.- Método de síntesis del yoduro de estaño. ....</i>	<i>25</i>
<i>Figura 8.- Método de síntesis del oleato de litio. ....</i>	<i>26</i>
<i>Figura 9.- Método de síntesis del yodoestaño de litio. ....</i>	<i>28</i>
<i>Figura 10.- Síntesis del electrolito de medio ácido. ....</i>	<i>32</i>
<i>Figura 11.- síntesis del solvente eutéctico.....</i>	<i>33</i>
<i>Figura 12.- Patrón de difracción de los cristales obtenidos de yoduro de estaño. ....</i>	<i>34</i>
<i>Figura 13.- Patrón de difracción del yodoestaño de litio. ....</i>	<i>35</i>
<i>Figura 14.- Micrografías del LiSnI con diferente aumento y en diferente zona del material. ....</i>	<i>38</i>
<i>Figura 15.- Espectro de absorción a) UV-Vis-NIR y b) UV-Vis. ....</i>	<i>40</i>
<i>Figura 16.- Espectro Raman del yodoestaño de litio a) comparado contra ácido oleico y b) en región de bajo número de onda. ....</i>	<i>41</i>
<i>Figura 17.- Espectro de fotoelectrones de rayos X en a) barrido general y en ventanas pequeñas (b, c y d) del LiSnI. ....</i>	<i>44</i>
<i>Figura 18.- Voltamperometrías cíclicas a diferentes tasas de cambio de potencial para a) electrolito ácido, b) y c) solventes eutécticos, d) comparación entre ellos.....</i>	<i>46</i>
<i>Figura 19.- Curvas de carga-descarga para el material utilizando solventes eutécticos. ....</i>	<i>47</i>
<i>Figura 20.- Curvas de carga-descarga para a) electrolito ácido y b) comparación entre electrolitos utilizados. ....</i>	<i>49</i>
<i>Figura 21.- Descarga a circuito abierto de las celdas con los diferentes electrolitos. ....</i>	<i>52</i>
<i>Figura 22.- Curva de Nyquist para el material utilizando el SE 2-1. ....</i>	<i>53</i>

## Tabla de acrónimos

<i>EDLC</i>	.....	<i>Capacitor de doble capa electroquímica</i>
<i>EIS</i>	.....	<i>Espectroscopía de impedancia electroquímica</i>
<i>HBD</i>	.....	<i>Donador de enlaces de hidrógeno</i>
<i>HBD</i>	.....	<i>Aceptor de enlaces de hidrógeno</i>
<i>LiOLA</i>	.....	<i>Oleato de Litio</i>
<i>ODE</i>	.....	<i>Octadeceno</i>
<i>AO</i>	.....	<i>Ácido oleico</i>
<i>OAm</i>	.....	<i>Oleilamina</i>
<i>LiSnI</i>	.....	<i>Yodoestañato de litio</i>
<i>PVA</i>	.....	<i>Alcohol polivinílico</i>
<i>HPO</i>	.....	<i>Ácido fosfórico</i>
<i>EG</i>	.....	<i>Etilenglicol</i>
<i>ChCl</i>	.....	<i>Cloruro de colina</i>
<i>SE</i>	.....	<i>Solvente eutéctico</i>

## **1. Introducción**

Hoy en día existe una gran demanda de aparatos electrónicos alrededor del mundo, los cuales año con año se tratan de mejorar en cuestión de eficiencia y tamaño. Esto ha hecho que los grupos de investigación realicen avances tecnológicos con el fin de lograr estos objetivos, el uso de diferentes materiales para sistemas de almacenamiento de energía ha sido fundamental para lograr disminuir el tamaño de los dispositivos sin modificar las propiedades que ya poseen.

Además de reducir el tamaño de estos aparatos electrónicos, se ha tratado de hacer dispositivos flexibles y ligeros que puedan cargarse rápido pero, que además posean una gran capacidad de almacenamiento, lo que permitiría una mayor duración de la batería y, por ende, un mayor uso continuo de los aparatos electrónicos [1].

Los dispositivos de almacenamiento de energía más eficientes y pequeños también se pueden utilizar en sistemas de almacenamiento de energía, reduciendo así la contaminación ambiental que se crea al producir energía eléctrica. Sabemos que existen formas sustentables de producir energía eléctrica, pero estas no son muy utilizadas debido a que siguen produciendo una menor cantidad en comparación con los combustibles fósiles, son geográficamente dependientes ya que estos sistemas no son viables en cualquier parte del planeta y, generalmente, se tiene que consumir la energía eléctrica a la par que se va produciendo. Por estos motivos, la producción de energía eléctrica mediante combustibles fósiles sigue siendo de alrededor del 80% globalmente, provocando de esta manera una fuerte contaminación ambiental [2,3].

Debido a esto, es importante crear sistemas de almacenamiento de energía más eficientes que se puedan integrar a estas fuentes de energías renovables o sustentables, ya que de esta forma se reduciría considerablemente la producción de energía a partir de los combustibles fósiles y, por consiguiente, se reduciría la contaminación ambiental. Para poder crear estos sistemas de almacenamiento de energías, primero se tienen que hacer los dispositivos que puedan almacenar energía de forma eficiente, por estas razones es importante la investigación en nuevos materiales para almacenamiento de energía así como las investigaciones en el uso de nuevos electrolitos que permitan mayor eficiencia a un menor costo y sin riesgos ambientales.

## **2. Objetivos**

Sintetizar un material cristalino tipo perovskita utilizando litio, estaño y yodo mediante un método coloidal de inyección rápida para utilizarlo como electrodo en un sistema de almacenamiento de energía electroquímica utilizando diferentes electrolitos.

### ***2.1. Objetivos específicos***

Caracterizar estructural y morfológicamente el material obtenido y comparar los resultados con los obtenidos en la literatura para materiales tipo perovskita similares.

Realizar una comparación entre un sistema con un electrolito de estado sólido reportado en la literatura y otro que utilice solventes eutécticos como electrolito. Encontrar la capacitancia, energía y potencia específica en cada caso, así como caracterizar el comportamiento electroquímico del material.

### 3. Estado del arte

Antes de hablar de los dispositivos de almacenamiento de energía y los materiales utilizados en ellos, hay que comprender como funciona un sistema de almacenamiento de energía y en qué consiste. El almacenamiento de energía se refiere a la capacidad de captura de energía mediante un proceso físico o químico para luego ser utilizada en un proceso diferente. Los ejemplos más sencillos son las baterías y capacitores, que almacenan energía mediante reacciones químicas para luego ser utilizada como energía eléctrica [4]

Como se mencionó anteriormente, la energía se puede producir por diferentes procesos, los procesos físicos se pueden observar en plantas termoeléctricas e hidroeléctricas, en donde se aprovecha el vapor de agua o el movimiento de la misma para generar electricidad, también se pueden observar en las celdas solares ya que estas funcionan gracias al efecto fotoeléctrico, en donde se aprovechan materiales que absorban la radiación solar y generen una corriente eléctrica al absorber dicha radiación [5-7].

Uno de los procesos químicos que se utilizan para producir energía es la catálisis, en donde se rompen los enlaces de algunas moléculas y se capta la energía o corriente liberada. Estos últimos son de los menos utilizados debido a la infraestructura necesaria y a las eficiencias obtenidas, pero al ser uno de los procesos más sustentables, se espera que en el futuro sea de los más utilizados [8].

Como se había mencionado anteriormente, la forma de almacenar energía más común es mediante un proceso químico en las baterías y capacitores, en los últimos años se han desarrollado dispositivos que tienen una mayor capacidad de almacenamiento los

capacitores y una mayor capacidad de potencia que las baterías, a los cuales se les ha llamado supercapacitores [9].

A continuación, se presentan las características de los baterías, capacitores y supercapacitores, así como sus clasificaciones y diferencias. También se presentan los procesos involucrados las reacciones electroquímicas que conllevan al almacenamiento de energía.

### 3.1. *Baterías, capacitores y supercapacitores.*

Los tres dispositivos que se van a describir son capaces de almacena energía mediante reacciones electroquímicas o por una interacción electrostática. Las diferencias principales de estos dispositivos radican en su densidad de potencia y densidad de energía, en otras palabras, la cantidad de carga que son capaces de almacenar y el voltaje que pueden mantener.

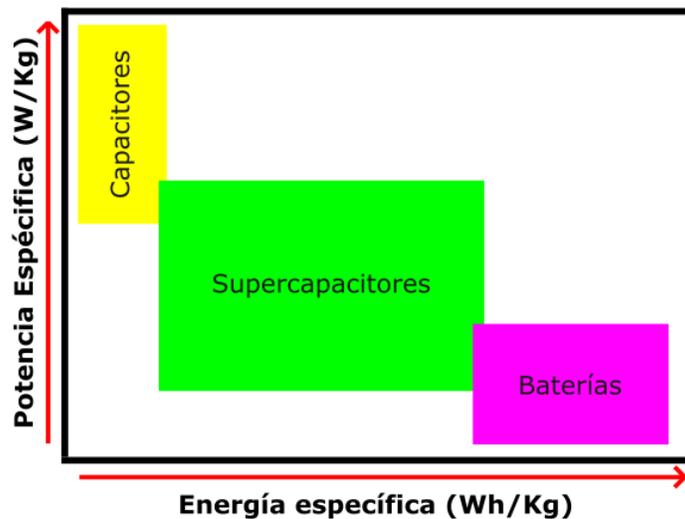


Figura 1.- Diagrama de Ragone para comparar los dispositivos de almacenamiento de energía.

La forma más fácil de visualizar esta diferencia es mediante un diagrama de Ragone, el cual se muestra en la Figura 1, en donde se presenta la densidad de potencia en el eje vertical y la densidad de energía en el eje horizontal [10]. Los dispositivos como las baterías tienen una alta densidad de energía o una energía específica muy alta ya que pueden almacenar una cantidad muy grande de carga o su descarga es muy lenta, con la desventaja que su densidad de potencia o potencia específica es baja, ya que el voltaje que poseen es poco en comparación con los capacitores.

Como se puede observar, los capacitores tienen una alta potencia específica pero una baja energía específica, esto se debe a que poseen un voltaje alto pero su descarga es muy rápida. De este diagrama se observa que los supercapacitores son dispositivos que poseen una energía específica mayor que los capacitores convencionales y una potencia específica mayor que las baterías comerciales.

La diferencia de estos dispositivos no solo es por su capacidad de almacenamiento y de potencia, sino también en su funcionamiento. Una batería es un dispositivo que almacena energía química y es capaz de convertirla en energía eléctrica para luego ser utilizada, existen las baterías de un solo uso (que se desechan luego de descargarse) y las baterías recargables. Estas constan de dos polos o electrodos, uno positivo (cátodo) y uno negativo (ánodo) entre los cuales puede fluir corriente [11].

La forma en la que se genera y almacena la energía química es mediante reacciones de óxido-reducción o reacciones redox, en el electrodo negativo se liberan electrones, el electrodo se oxida al pasar sus electrones al medio, estos llegan al electrodo positivo reduciéndolo y así se genera la corriente eléctrica en estos dispositivos.

Por otra parte, los capacitores siguen el principio de almacenamiento de carga electrostática, la carga almacenada en un capacitor depende del voltaje que se le aplique y la capacitancia propia del dispositivo. Se puede aumentar la capacitancia si se varía el material dieléctrico que funciona para separar las placas paralelas, algunos capacitores tienen un medio acuoso en lugar de un material sólido como dieléctrico [12].

Los supercapacitores, o también llamados capacitores electroquímicos, pueden funcionar mediante reacciones electroquímicas reversibles o por un efecto electrostático que se conoce como la doble capa de Helmholtz. Dependiendo de cuál sea el principio físico de su comportamiento se pueden dividir en: Capacitores de doble capa electroquímica o, por sus siglas en inglés EDLC (*Electrical double layer capacitor*); en pseudocapacitores y por último, en capacitores electroquímicos híbridos [13].

Los EDLC funcionan mediante interacciones electrostáticas entre el electrodo y las especies cargadas en el electrolito, de tal forma que se almacena energía en esta interfaz mediante el efecto de la doble capa de Helmholtz, esto se muestra en la Figura 2. Al ser una interacción electrostática entre el electrodo y las especies cargadas, no se da un intercambio de electrones y la energía se almacena de una forma no faradaica. Esta doble capa permite tener voltajes muy altos, aunque la densidad de energía obtenida no es tan alta en comparación con otros supercapacitores, aunque tienen la ventaja de tener una vida útil muy larga por el poco deterioro que experimentan [14].

Por otra parte, los pseudocapacitores funcionan mediante procesos faradaicos, los cuales son reacciones redox en la superficie del electrodo. En estas reacciones los electrones del electrodo atraviesan la doble capa que se forma en la interfaz electrodo-electrolito

generando un aumento de corriente, de una forma similar al proceso de carga-descarga de una batería. La energía se transfiere mediante los enlaces de las especies presentes en el electrolito hasta llegar al contraelectrodo. Este tipo de supercapacitores tienen una densidad de energía mayor que los EDLC debido a las reacciones faradaicas que se llevan a cabo, aunque su tiempo de vida es menor por esta misma razón [15].

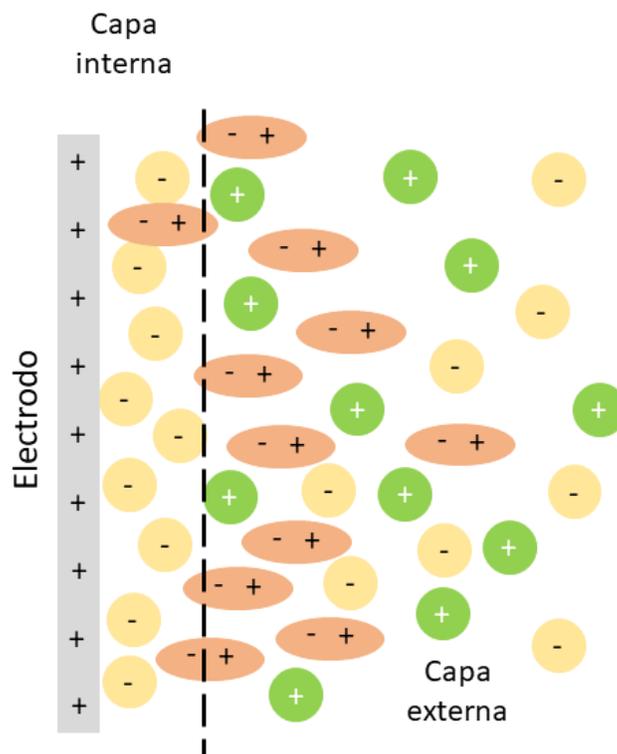


Figura 2.- Ejemplo de la doble capa de Helmholtz en un EDLC.

Los dispositivos que combinan procesos faradaicos y no faradaicos se conocen como capacitores electroquímicos híbridos, en donde se ha mostrado una mayor densidad de potencia que los pseudocapacitores y una mayor densidad de energía que los EDLC. Estos dispositivos normalmente funcionan con un electrodo negativo en el cual se llevan a cabo

procesos faradaicos, los cuales proveen una alta corriente, y un electrodo positivo que almacena energía electrostática en la interfaz mediante el efecto de la doble capa de Helmholtz [16].

Como se observa, el comportamiento de estos dispositivos se rige por procesos faradaicos y/o no faradaicos, así que ahora se explicará en qué consisten estos y sus diferencias.

### **3.2. *Procesos faradaicos y no faradaicos.***

Estos procesos han sido estudiados desde hace ya varios años, en 1952 David Grahame explicó la forma en la que la carga es transportada a través de la interfaz electrodo-electrolito. Se dice que se lleva a cabo un proceso faradaico cuando la corriente cruza esta interfaz mediante una reacción electroquímica, ya sea de reducción o de oxidación. Mientras que un proceso no faradaico, los iones, moléculas o partículas cargadas no cruzan la interfaz y la corriente es producida solo por la carga y descarga de la doble capa que se forma alrededor de los electrodos [17].

Las reacciones de oxidación o reducción que se llevan a cabo en los procesos faradaicos se pueden dar de tal forma que las especies en el electrolito reciben los electrones del electrodo al llegar a él, de tal forma que al dejarlo se convierten en una especie reducida. También se da el caso en el que las especies presentes en el electrolito dan electrones al electrodo cuando llegan, convirtiéndose en una especie oxidada al dejarlo [18].

Como ya se había mencionado, los procesos no faradaicos se relacionan con la doble capa que se forma en la interfaz. Las especies en el electrolito no llegan hasta el electrodo, estas especies interactúan de forma electrostática de tal forma que se crea un efecto de

condensador en la interfaz, esta doble capa también se puede dar si las especies del electrolito sufren una reacción de óxido reducción, pero no en la superficie del electrodo, de tal forma que la carga no se transfiere a él y solo se almacena en la doble capa [18,19].

El estudio de los capacitores electroquímicos se basa en estos procesos, por lo que la forma en la que se encuentran sus parámetros es diferente a la de un capacitor electrostático común, ahora veremos como estos procesos intervienen en la forma en la que se encuentran las densidades de energía y de potencia, así como las pruebas que comúnmente se realizan a los dispositivos de almacenamiento de energía.

### ***3.3. Técnicas para evaluar a cualquier dispositivo de almacenamiento de energía.***

Como ya se ha visto, la principal diferencia entre los diferentes dispositivos de almacenamiento de energía recae en su densidad de energía y de potencia, y esto a su vez se ve afectado por los procesos faradaicos y/o no faradaicos que se lleven a cabo. La forma en la que se analizan estos procesos es mediante el estudio de la electroquímica.

En la electroquímica se realizan diferentes técnicas de caracterización, las principales para los dispositivos de almacenamiento de energía son las voltamperometrías cíclicas, las curvas galvanostáticas de carga-descarga, la descarga a circuito abierto y las técnicas de espectroscopía de impedancia electroquímica. Todas estas técnicas se aplican en una celda electroquímica que consiste en dos electrodos, un electrolito y una fuente de poder (ya sea que proporcione corriente o voltaje) [20].

La voltamperometría cíclica consiste en registrar la corriente que se obtiene al estimular con un voltaje, estas mediciones se dan en una ventana de potencial que depende de los electrodos y del electrolito utilizados. Con esta técnica se pueden identificar muy fácilmente los procesos faradaicos y no faradaicos ya que la corriente nos indica que tipo de reacción se lleva a cabo.

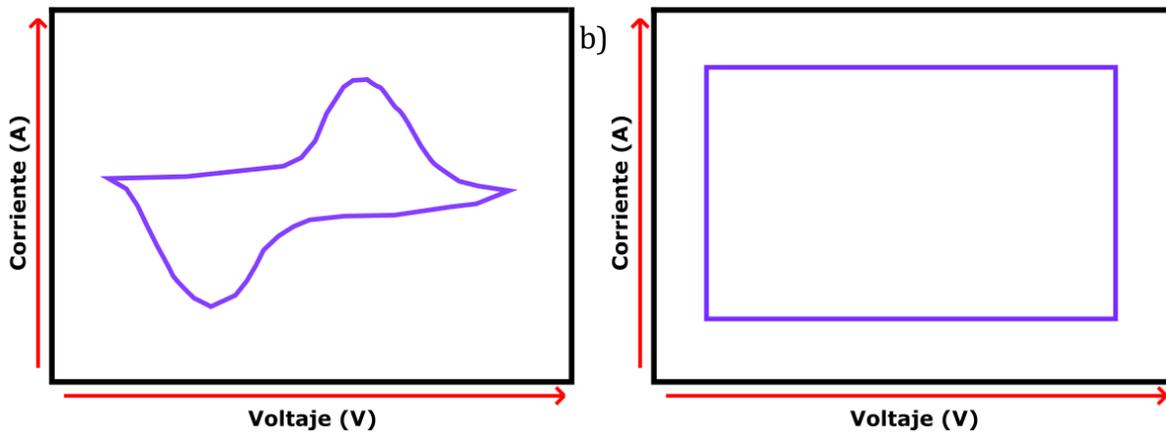
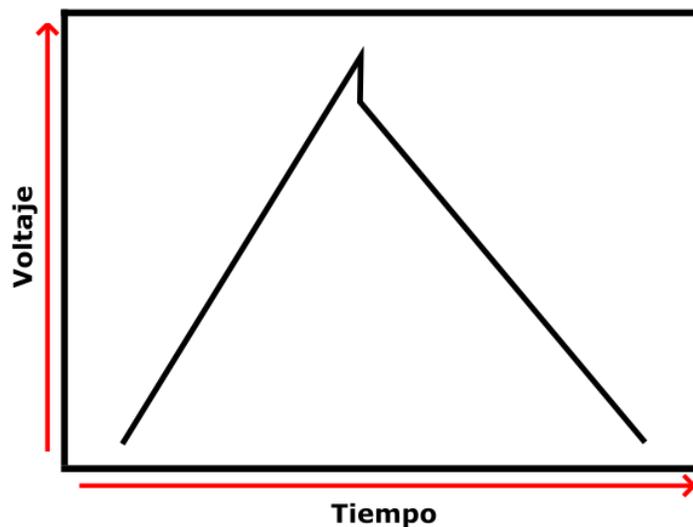


Figura 3.- Voltamperometría cíclica en donde se muestra a) un proceso faradaico y b) un proceso no faradaico.

En la Figura 3-a) se muestra un ejemplo de cómo se vería una voltamperometría cíclica para un sistema en donde se lleven a cabo procesos faradaicos o de óxido-reducción, el estímulo de voltaje se suele dar de izquierda a derecha (de voltajes pequeños a más grandes) y se registra la corriente obtenida, cuando se corre la técnica en este sentido y se observa un incremento de corriente, se dice que se produce una corriente anódica, cuando se va de voltajes más grandes a más pequeños y se observa un decremento de la corriente, se dice que es una corriente catódica.

Una corriente anódica se produce cuando hay una oxidación de las especies (los electrones pasan del electrolito al electrodo) produciendo un incremento en la transferencia de carga en la interfaz electrodo-electrolito. Mientras que la corriente catódica se produce cuando se efectúa una reducción de las especies (los electrones pasan del electrodo al electrolito) produciendo así un incremento en la transferencia de carga, pero en el sentido contrario (un decremento de valores positivos) [21].

La voltamperometría cíclica de un proceso no faradaico ideal se muestra en la Figura 3-b), debido a que en un proceso no faradaico no existe un intercambio de electrones, no existe un incremento de carga que cruce la interfaz electrodo-electrolito, por lo que no se observa un incremento de corriente, ya sea que el voltaje vaya de valores pequeños a grandes o viceversa. La corriente producida, como se había comentado anteriormente, se debe a la difusión de las especies cargadas en el electrolito.



*Figura 4.- Curva GCD ideal para un material con comportamiento de doble capa.*

Una curva de carga-descarga galvanostática se obtiene al darle un estímulo a la celda (una corriente de carga) hasta que ésta alcance un potencial deseado después de un tiempo que se conoce como tiempo de carga, una vez que llega a este potencial se invierte la polaridad del estímulo (se aplica una corriente negativa de la misma magnitud) para descargar la celda en un cierto tiempo, tal como se muestra en la Figura 4.

La gráfica de la Figura 4 muestra el comportamiento ideal que tendría un sistema con procesos no faradaicos, al empezar a darle el estímulo, la carga se va acumulando en la interfaz electrodo-electrolito de tal forma que aumenta el voltaje, cuando se cambia la polaridad de la corriente (la descarga), se observa una pequeña caída de potencial que se asocia a la resistencia interna del sistema, luego de sufrir esta caída, el proceso de descarga se da manera similar al de carga [22].

El ejemplo muestra un comportamiento ideal, pero la realidad es otra, el proceso de carga puede ser mucho más rápido que el de descarga o viceversa, también se puede llegar a observar que su comportamiento no sea lineal. Esto da información sobre qué procesos se están llevando a cabo en la interfaz.

Con esta técnica, así como lo describen Zhang, Sung y Tang en su trabajo [23], se puede encontrar la capacitancia específica del sistema, así como la densidad de energía y la densidad de potencia. Como ya se había mencionado, la capacitancia específica de un sistema es la capacitancia por unidad de masa del material activo en el electrodo, la forma en la que se encuentran estas cantidades es mediante las siguientes ecuaciones.

$$C_s = \frac{I\Delta t}{m\Delta V}$$

$$E = \frac{1}{2} C_s \Delta V^2 \frac{1}{3.6}$$

$$P = \frac{3600E}{\Delta t}$$

En dónde  $C_s$  es capacitancia específica,  $I$  es la corriente de carga-descarga que es utilizada,  $\Delta t$  es el tiempo de descarga,  $\Delta V$  es la caída de potencial que se tiene debido a la resistencia interna del sistema,  $m$  es la masa del material activo en el electrodo,  $E$  es la densidad de energía y  $P$  es la densidad de potencia. Las unidades que se reportan para la capacitancia específica son de  $F/g$ , mientras que para la densidad de energía son de  $Wh/kg$  (Watt-hora sobre kilogramo) y para la densidad de potencia son de  $W/kg$  (Watt sobre kilogramo). Para que los datos obtenidos tengan el menor error posible, se debe utilizar la mayor sensibilidad que permita el potenciostato/galvanostato.

La espectroscopía de impedancia electroquímica (*Electrochemical impedance spectroscopy*, EIS) relaciona la corriente que fluye por una celda electroquímica con un circuito equivalente que describa el comportamiento, estos circuitos se modelan con resistencias y capacitores, ya sea en serie o paralelo, y dependen de la frecuencia a la que se esté trabajando. Las resistencias que se toman en cuenta en estas técnicas son la de transferencia de carga por parte de los electrodos y la de transferencia de carga por parte del electrolito, estas técnicas también dan información sobre la capacitancia que de la doble capa que se forma en la interfaz [24].

La impedancia se encuentra al dividir el estímulo aplicado entre la respuesta obtenida (la corriente que se está utilizando entre el voltaje obtenido), para eso se utilizan diferentes

señales de entrada, las más comunes son las sinusoidales que dependen del tiempo y tienen diferentes frecuencias.

Una de las técnicas de EIS más utilizadas para estos sistemas es la curva de Nyquist, en la cual se grafica el negativo de la parte imaginaria de la impedancia contra la parte real de la impedancia, tal como se muestra en Figura 5.

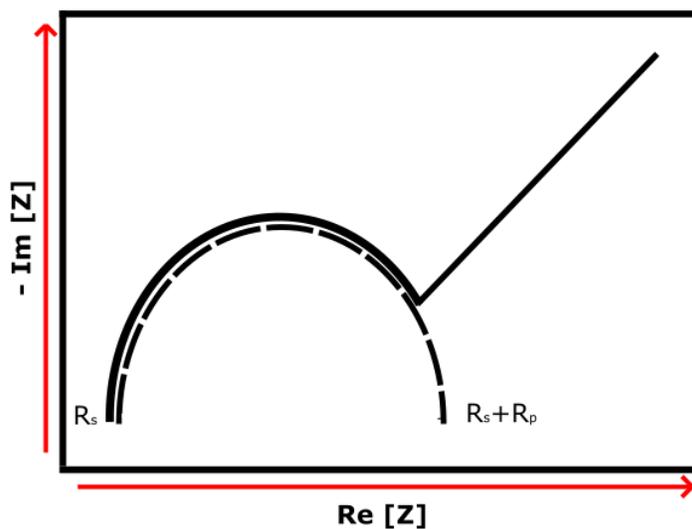


Figura 5.- Curva de Nyquist característica en un proceso electroquímico.

Para obtener esta curva se hace un barrido a diferentes frecuencias, en donde las frecuencias más altas van a dar información de la resistencia a la transferencia de carga del electrolito ( $R_s$ ), y las frecuencias más bajas dan información sobre la difusión de la transferencia de carga en el sistema, así como la resistencia a la transferencia de carga en la interfaz electrodo-electrolito ( $R_p$ ). Con esta curva también se puede encontrar la capacitancia de la doble capa que se forma mediante la siguiente ecuación:

$$C_d = -\frac{1}{\omega \text{Im}[Z]}$$

En dónde  $C_d$  es la capacitancia de la doble capa,  $\omega$  es la frecuencia a la cual se obtiene el punto máximo del semicírculo y el valor  $\text{Im}[Z]$  es la parte imaginaria de la impedancia en el punto más alto del semicírculo. La línea recta que se forma a frecuencias bajas se da por la difusión de especies cargadas en el medio [25].

Con toda esta información, se puede probar la viabilidad de un material dentro de un sistema para ser utilizado como capacitor, supercapacitor o batería. Dependiendo del comportamiento que se muestren en cada una de estas pruebas, dicho comportamiento depende totalmente de los electrodos que se utilicen y del electrolito, por eso es importante elegir ambas partes dentro del sistema. A continuación, se hablará de los materiales que se utilizan en los electrodos de estos dispositivos, así como los electrolitos que son más comúnmente utilizados.

### ***3.4. Electrodos y electrolitos en dispositivos de almacenamiento de energía.***

Los electrodos que se utilizan en los dispositivos de almacenamiento de energía suelen tener un material con un área superficial grande, aunque es más importante que haya un área electroactiva grande en la superficie del material.

Dependiendo del tipo de electrodo se van a favorecer más un tipo de proceso u otro (faradaico o no faradaico). Los electrodos más utilizados son los polímeros conductores, los óxidos metálicos y los de carbón activo o grafeno.

Los electrodos hechos con polímeros proporcionan una alta capacitancia y conductividad a un bajo costo, pero el principal problema que presentan estos electrodos es el desgaste que sufren en los procesos de carga-descarga, lo que les proporciona muy pocos ciclos de vida.

Los óxidos metálicos tienen una muy alta capacitancia que se debe a la inserción de los iones en los electrolitos dentro de la estructura del óxido, el que ha presentado mejores resultados es el óxido de rutenio ( $\text{RuO}_2$ ), el cual tiene una de las densidades de energía y de potencia más alta, la desventaja de estos materiales es su alto costo.

Los electrodos de carbón activo o de grafeno ofrecen una alta área superficial, lo que favorece la formación de doble capa eléctrica en la interfaz electrodo-electrolito, por las propiedades de estos materiales se suelen utilizar como electrodo negativo en estos sistemas [26].

Se aprecia que dependiendo de las características del electrodo se puede favorecer un tipo de reacción u otro, pero la forma en la que se da la difusión de la transferencia de carga en el sistema recae más en el electrolito que se utilice.

Para que se permita una correcta transferencia de carga, los electrolitos deben tener una resistencia baja y una alta conductividad iónica, deben poder ser capaces de trabajar en un amplio rango de temperaturas y en los últimos años se han buscado que estos electrolitos sean amigables con el medio ambiente, esto para evitar la contaminación.

Los electrolitos que se han usado para los dispositivos de almacenamiento de energía se pueden dividir en los electrolitos líquidos y los de estado sólido. Dentro de los líquidos se encuentran aquellos que son a base de agua, que consisten en especies químicas solubles que al disociarse quedan como iones positivos y negativos en el medio, pueden ser ácidos, bases

o sales neutras. Otros electrolitos líquidos son los no acuosos o los que no contienen agua, estos pueden contener solventes orgánicos, líquidos iónicos o mezclas de estos dos. Por último, dentro de los de estado sólido se encuentran los electrolitos a base de polímeros, ya sea un polímero seco o uno en gel, así como los electrolitos completamente inorgánicos [27].

Cada uno de estos electrolitos tiene limitaciones, los electrolitos acuosos poseen una ventana de potencial muy corta en comparación con los demás tipos de electrolitos, lo cual limita no solo su aplicación, sino también su capacitancia específica, la cual depende directamente de la ventana de potencial que se esté utilizando.

El problema de la ventana de potencial corta se resuelve al utilizar electrolitos no acuosos, o a base de solventes orgánicos, los cuales llegan a tener ventanas de potencial casi del doble de valor que los electrolitos acuosos, la desventaja de estos electrolitos es que pueden ser volátiles y generan gases tóxicos o inflamables.

Los electrolitos de estado sólido son más estables y permiten una ventana de potencial amplia, la desventaja que presentan es que, al ser sólidos o geles, el área de contacto en la interfaz electrodo-electrolito se disminuye considerablemente por lo que no se promueve la formación de una doble capa electroquímica [28].

Ya se presentaron los diferentes tipos de electrodos y electrolitos que se utilizan en los sistemas de almacenamiento de energía electroquímica, se llegó a la conclusión que el comportamiento de estos sistemas depende completamente de ambos elementos, no puede haber un proceso faradaico en el sistema si no hay sitios que puedan proporcionar una transferencia de carga y al mismo que no haya una especie química que pueda aceptar estas

cargas. De la misma forma, no se favorecerá un proceso no faradaico si las especies en el electrolito se reducen u oxidan fácilmente, al igual que el material en el electrodo.

Ahora se hablará sobre las propiedades de la familia de materiales que se utilizó en este trabajo (perovskitas de halogenuros metálicos), así como sobre las características de los electrolitos que se utilizaron (solventes eutécticos) y el por qué se propone este sistema.

### **3.5. *Perovskitas de halogenuros***

Las perovskitas son una familia de materiales que cumplen con la fórmula estequiométrica  $ABX_3$ , estructura de esta familia de materiales es similar a la del titanato de calcio, en donde se forman octaedros alrededor del catión B y el catión A se queda en el centro de la estructura [29,30]. De forma general, esta familia de materiales tiene diferentes propiedades fisicoquímicas que se pueden utilizar en diversos ámbitos. Se han utilizado como materiales en LEDs y en sistemas láser debido a sus propiedades luminiscentes [31–34], estos materiales poseen un ancho de banda o band gap ajustable, lo que les permite tener emisiones desde el azul hasta el infrarrojo.

Estos materiales también se han utilizado en el área de energías como parte de las celdas solares, en dónde se han desarrollado celdas solares flexibles y delgadas utilizando perovskitas híbridas (con el catión A siendo un catión orgánico), este es uno de los temas más estudiados sobre las perovskitas en donde se ha tratado de mejorar tanto la eficiencia de conversión de energía como la estabilidad de dichas celdas a condiciones ambientales [7,35–41].

Además de ser utilizados en celdas solares, los materiales tipo perovskitas se han empezado a investigar para su uso en sistemas electroquímicos de almacenamiento de energías, principalmente en baterías de ion de litio [42], incluso se han querido aprovechar sus propiedades ópticas para crear dispositivos fotorecargables [43], así que en los últimos años las investigaciones sobre perovskitas de halógenos en el área de almacenamiento de energía empezaron a aumentar, tal como se muestra en la Figura 6, se puede observar que la investigación sobre celdas solares sigue siendo mayor que para almacenamiento de energía, pero la tendencia va en aumento para este último tópico.

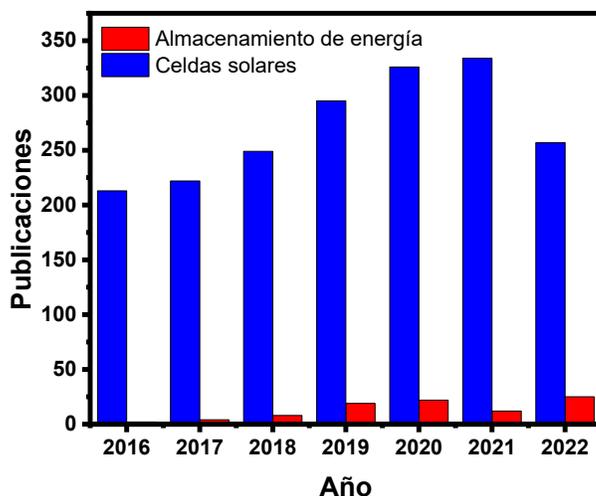


Figura 6.- Publicaciones por año de perovskitas en celdas solares y en almacenamiento de energía (datos recuperados de PubMed).

Un material tipo perovskita ideal tiene una estructura cúbica simple, en dónde los octaedros se colocan en las esquinas del cubo, esto no siempre se cumple ya que el tamaño de los cationes puede llegar a distorsionar la red, por lo que se utiliza el factor de Goldschmidt para

predecir la estructura cristalina de los materiales tipo perovskita [44–47], dicho factor se calcula como se muestra a continuación.

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)}$$

En dónde  $r$  representa el radio iónico de cada elemento en la perovskita y los subíndices A, B y X representan al catión o anión correspondiente en la fórmula estequiométrica  $ABX_3$ .

Para que la estructura cristalina sea cúbica, el factor de Goldschmidt debe tener un valor entre 0.8 y 1 [48,49], para valores menores a 0.8 la estructura se distorsiona y se hace menos simétrica ya que los cationes A y B llegan a ser similares en tamaño. Mientras que si el factor de tolerancia es mayor a 1, la estructura solo se expande debido a que el catión A es muy grande o porque el catión B es muy pequeño [50].

Estos materiales son prometedores en diferentes áreas de la tecnología, pero tienen la desventaja que la mayoría son inestables a condiciones ambientales, las perovskitas híbridas se descomponen debido al catión orgánico presente en ellas lo cual limita su aplicación y en las perovskitas totalmente inorgánicas se tiene la desventaja que, si son de plomo llegan a contaminar el medio ambiente, para solucionar esto se ha usado el estaño para evitar la contaminación ambiental pero estas se oxidan fácilmente lo cual hace que pase de estaño II a estaño IV y pierda algunas de sus propiedades [51,52].

Debido a esto, se quiere aprovechar las propiedades de estos materiales tipo perovskita, pero utilizando el estaño IV como catión B en la estructura, esto para que sea estable y se pueda utilizar como electrodo en un sistema de almacenamiento de energía electroquímico.

Ya se habló sobre las propiedades del material que se va a utilizar como electrodo, ahora se mencionarán las propiedades del solvente que se utilizará como electrolito en el sistema, se mencionarán las ventajas que se tienen sobre los electrolitos más utilizados en estos sistemas.

### **3.6. Solventes eutécticos como electrolitos.**

Un solvente eutéctico es un líquido formado por iones en donde su punto de fusión es más bajo que el de sus constituyentes, se conforma por una especie donadora de enlaces de hidrógeno (HBD, por sus siglas en inglés *Hydrogen Bond Donor*) y una especie aceptora de enlaces de hidrógeno (HBA, por sus siglas en inglés *Hydrogen Bond Acceptor*) [53,54].

Como ya se había mencionado, existen diferentes tipos de electrolitos en donde los más utilizados son los acuosos, con la desventaja de que su ventana de potencial es corta en comparación con otros electrolitos como lo son los orgánicos y los de estado sólido, la desventaja de estos dos últimos es que llegan a ser tóxicos y tienen una alta flamabilidad. Los solventes eutécticos ofrecen baja flamabilidad, baja toxicidad, son amigables con el medio ambiente y su preparación es sencilla [55,56].

Los solventes eutécticos más estudiados son los que contienen una sal de amonio como aceptor de enlace de hidrógeno y una especie que contenga OH en la estructura, de tal forma que funcionen como donadores de enlaces de hidrógeno (alcoholes, ácidos carboxílicos, sales metálicas hidratadas, etc.) [56–59].

Una de las sales de amonio más utilizadas en estos solventes es el cloruro de colina debido a su bajo costo, ya que se usa como suplemento alimenticio en la industria ganadera, y uno de

los donadores de puentes de hidrógeno más utilizados es el etilenglicol, debido a sus dos ramificaciones con OH y su cadena corta [60,61].

Estos solventes eutécticos se han utilizado como electrolitos para electrodeposiciones de metales y aleaciones sobre electrodos en una síntesis electroquímica [62,63], debido a su amplia ventaja de potencial. Su uso como electrolito en dispositivos de almacenamiento de energía se ha investigado en los últimos años, con la limitación de que suelen ser mezclas viscosas, lo cual limita la conductividad de estos.

Se han utilizado diferentes mezclas de sales y donadores de enlaces de hidrógeno con el fin de bajar la viscosidad y aumentar la conductividad para así, poder utilizarlos en sistemas de almacenamiento electroquímico. En los estudios se ha mostrado que el comportamiento faradaico o no faradaico en los sistemas que utilizan estos solventes depende solamente del electrodo, por lo que se puede decir que son inertes en una amplia ventana de potencial [56,58,64–66].

Tran y colaboradores utilizaron una sal orgánica de litio y etilenglicol para elaborar un solvente eutéctico que pudiera utilizarse en un supercapacitor, obteniendo ventanas de potencial de alrededor de 3 V con una capacitancia específica de 31.35 F/g y una resistencia interna en su dispositivo de 139  $\Omega$  [67]. En otros trabajos, como el de Mahanta y colaboradores, también se estudiaron las propiedades de los solventes eutécticos para ser utilizados como electrolitos en supercapacitores, en este trabajo utilizaron sales orgánicas y diferentes HBD (etilenglicol y N-metil acetamida), en donde encontraron que su sistema era estable en una ventana de potencial de alrededor de 2.5 V, la capacitancia específica que lograron fue de 83.41 F/g [56].

Por estas propiedades, los solventes eutécticos son prometedores como electrolitos en sistemas de almacenamiento de energía. En este trabajo se realizarán dos solventes eutécticos usando cloruro de colina como HBA y etilenglicol como HBD a dos razones molares diferentes y se comparará contra un electrolito de estado sólido ya reportado en la literatura como es el compuesto por PVA-Ácido fosfórico.

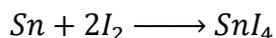
## 4. Desarrollo Experimental

Para la preparación de este material se partió de la preparación de los precursores necesarios para realizar la síntesis mediante inyección rápida. La síntesis se dividió en la síntesis de la sal precursora ( $\text{SnI}_4$ ), la síntesis de una solución al 0.5 M de la otra sal precursora ( $\text{LiC}_{17}\text{H}_{33}\text{COO}$ ) y por la síntesis de la perovskita.

El material se caracterizó estructural y morfológicamente mediante difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB) en donde también se tomó la espectroscopía de electrones dispersados para saber la composición elemental del material. Se encontró el espectro Raman y de absorbancia del material, así como el espectro de fotoelectrones de rayos X para saber los estados energéticos de los elementos presentes en el material. Además, se evaluaron las propiedades electroquímicas del material mediante pruebas galvanostáticas, en donde se probaron tres electrolitos diferentes con los electrodos obtenidos.

### 4.1. Síntesis del yoduro de estaño

Para obtener los cristales de yoduro de estaño se parte de estaño metálico (MS MetalShipper, 99.965%) y yodo resublimado (Karl, 99.8%) como se muestra en la siguiente reacción:



Para producir 3 g de estos cristales se utilizaron 0.585 g de estaño y 2.416 g de yodo, se colocan los precursores dentro de un matraz bola y se añade diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Karl 99.5%), tal como se muestra en la Figura 7. El matraz se mantiene en sistema de reflujo, esto para evitar la pérdida de gas yodo y de esta forma obtener un mejor rendimiento de reacción.

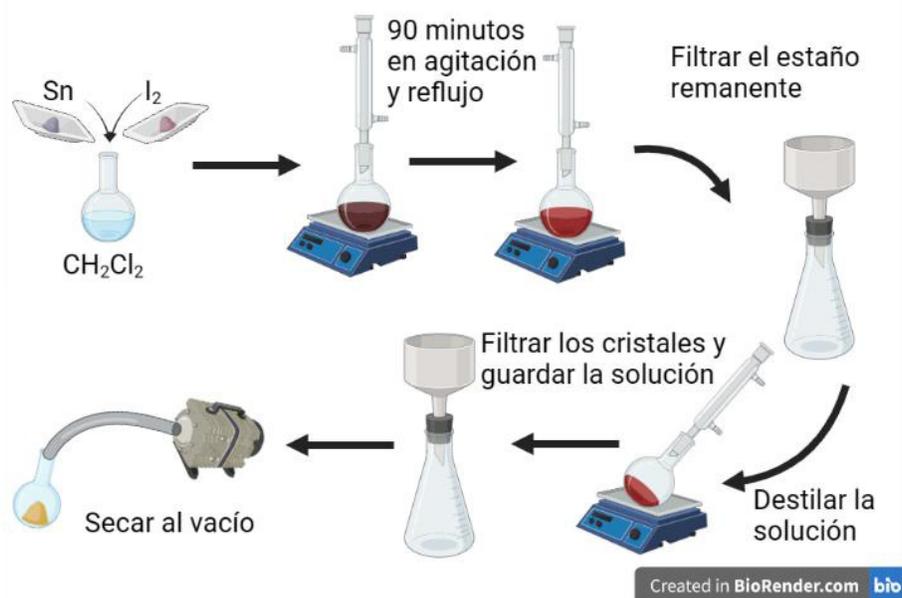


Figura 7.- Método de síntesis del yoduro de estaño.

Una vez que se sella el sistema, se pone a calentar hasta el punto de ebullición del solvente ( $>38^\circ\text{C}$ ) bajo agitación constante, se escogió diclorometano como solvente ya que su no polaridad permite disolver el yodo, dejando los iones disponibles para reaccionar con el estaño mientras se desgasta por la agitación mecánica.

Después de una hora y media de reacción ya no se aprecian gases morados pertenecientes al yodo, en este punto se retira de la parrilla y se filtra en caliente para remover el estaño que no haya reaccionado.

Con el fin de aumentar la concentración de la solución, se destila hasta que quede alrededor de la mitad del volumen inicial, aquí se aprecian los primeros cristales del yoduro de estaño, luego de destilar se pone en refrigeración para acelerar la cristalización. Después de 10

minutos en refrigeración se vuelve a filtrar la solución y los cristales obtenidos se lavan con diclorometano frío. Para aumentar el rendimiento de reacción se repite la destilación, después de la tercera vez el rendimiento que se obtuvo fue de alrededor del 70%. Estos cristales de color naranja se caracterizaron mediante difracción de rayos X y se almacenaron para su posterior uso.

#### 4.2. Síntesis del oleato de litio

Se realizó una solución a 0.5 M de oleato de litio (LiOLA) en octadeceno (ODE, Sigma Aldrich, grado técnico, 90%), la metodología fue similar a la reportada por diferentes autores [38,68,69] para sintetizar oleato de cesio.

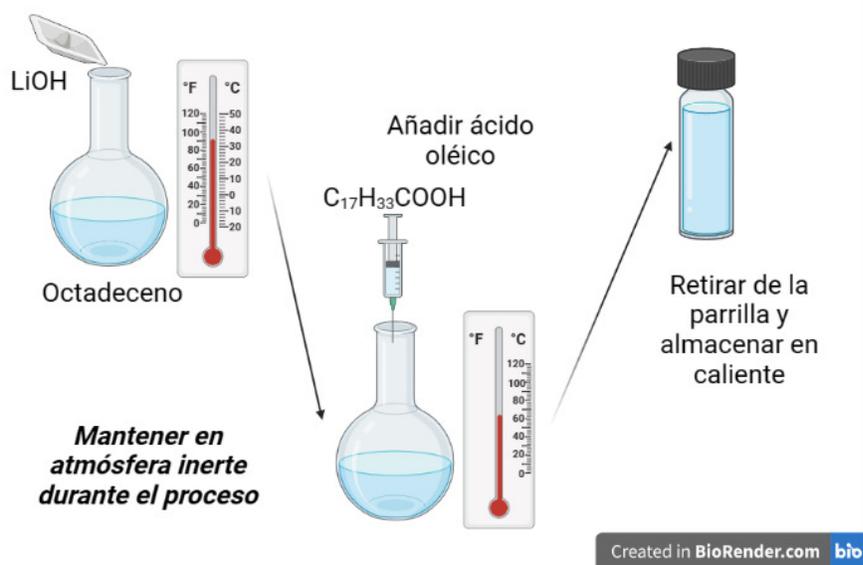
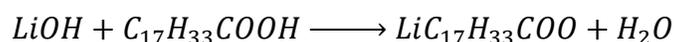


Figura 8.- Método de síntesis del oleato de litio.

La reacción es de neutralización, se hace reaccionar el ácido oleico (AO, Sigma Aldrich, grado técnico 90%), el cual es un ácido carboxílico de cadena larga, con una base del metal precursor, que en este caso fue el hidróxido de litio (LiOH monohidratado, JT Baker). Para obtener 15 ml de la solución de LiOLA a 0.5 M se utilizaron 0.315 g de LiOH y 4.8 ml de AO en 10.2 ml de ODE, se escogió el octadeceno como medio debido a que la cadena de carbon que lo conforma es similar a la del oleato que se quiere obtener, obteniendo de esta forma una solución homogénea. La reacción que se siguió fue la siguiente:



Tal como se muestra en la Figura 8, se añade el LiOH al ODE en un matraz bola a temperatura ambiente, se le inyecta una atmósfera inerte de nitrógeno y se mantiene durante toda la síntesis, esto con el fin de desplazar los gases generados por el vapor de agua y así quitar la mayor cantidad posible de este subproducto.

Ya que se agrega el LiOH se mantiene en agitación constante y se empieza a calentar, una vez que alcanza los 60 °C se inyecta el ácido oleico, se sigue aumentando la temperatura sin que pase 120 °C, la solución pasa de un color opaco a ser completamente transparente, se deja una hora en agitación constante a partir de este punto.

Ya que pasó una hora en agitación, se retira de la parrilla y se le quita el flujo de nitrógeno para pasarlo a un recipiente de vidrio y almacenarlo, es importante hacer esto mientras la solución siga caliente ya que se convierte en un coloide con consistencia gelatinosa a temperatura ambiente. Por esta misma razón es necesario calentar la solución antes de utilizarla.

### 4.3. Síntesis de la perovskita

Para la síntesis del yodoestañoato de litio (LiSnI) se siguió la metodología reportada por diferentes autores [52,70,71], a la cual se le hicieron modificaciones para acoplarla a las condiciones experimentales que se tienen.

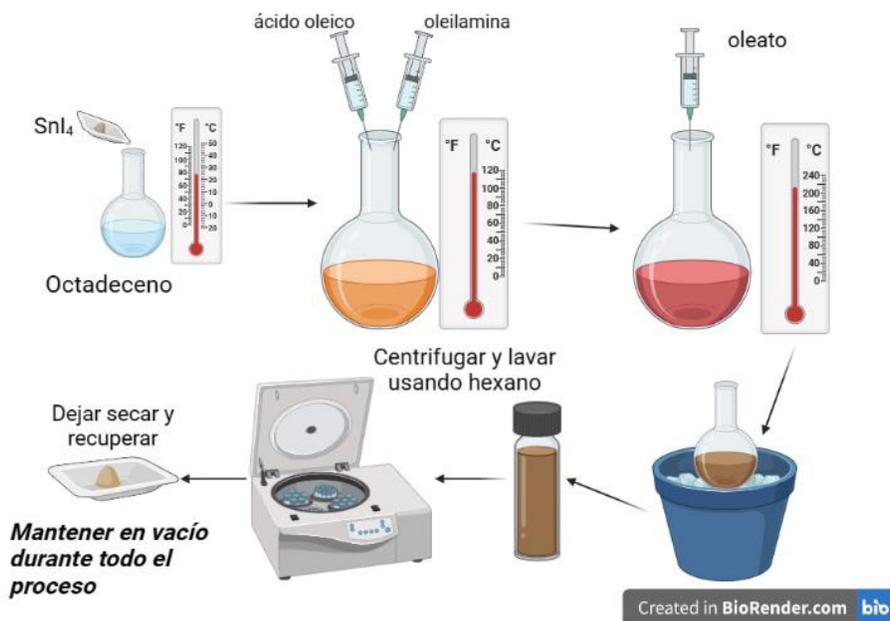
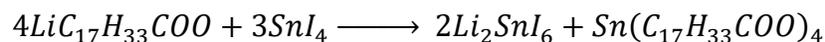


Figura 9.- Método de síntesis del yodoestañoato de litio.

La reacción que se propone es la que se muestra a continuación:



Se utilizaron 0.6 g de yoduro de estaño y 2.5 ml de la solución a 0.5 M de LiOLA, se añadieron 2 ml de AO y 2 ml de oleilamina (OAm, Sigma Aldrich grado técnico 70%) todo en 12 ml de ODE.

Tal como se muestra en la Figura 9, el yoduro de estaño previamente sintetizado se agrega al ODE a temperatura ambiente a un matraz de tres bocas, ya que se encuentra la solución ODE-yoduro de estaño dentro del matraz se sella dejando en la boca central un termómetro y en una de las laterales se conecta la bomba de vacío para generar vacío durante toda la síntesis, esto para remover la humedad dentro del sistema y evitar la formación de óxidos.

Se pone a calentar en agitación constante hasta que llegue a 120 °C, al llegar a esa temperatura se agregan AO y OAm, esto para poder acomplejar los iones de estaño presentes y que se lleve a cabo la reacción así como para estabilizar el material resultante [72,73]. Ya que se realiza la inyección se aumenta la temperatura hasta que llegue alrededor de 220 °C, en ese momento se inyecta la solución a 0.5 M de LiOLA previamente calentada. Se deja reaccionar durante 2 minutos para después retirar de agitación y realizar un choque térmico con agua fría hasta que llegue a temperatura ambiente, esto para detener el crecimiento del material.

Una vez que llega a temperatura ambiente, se almacena para luego ser lavado en una centrifugadora usando hexano, se escogió hexano ya que, al ser un solvente no polar, ayuda a retirar el oleato de estaño que se forma como subproducto en la síntesis y su punto de ebullición es bajo, lo cual permite lavar de forma correcta el material. Una vez que el material se lava y se recupera, se almacena para caracterizarlo y poder hacer las pruebas electroquímicas.

#### 4.4. Caracterizaciones

Se midió el difractograma tanto del yoduro precursor como de la perovskita, la medición se realizó en un difractómetro Bruker D-8 Advance con un tiempo de paso de 0.1 s, tamaño de paso de 0.02° en un rango de 10° a 90° con una radiación de 1.54 Å correspondiente a la radiación K $\alpha$  del cobre, con un voltaje de 40 kV y una corriente de 30 mA. El tamaño de cristalito se calculó utilizando la ecuación de Scherrer [74], tal como se muestra a continuación.

$$\tau = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Dónde  $k$  es el factor de forma,  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación incidente,  $\beta$  es el ancho del pico más intenso a la mitad de su altura y  $\theta$  es el ángulo al cual ocurre esta difracción.

Las micrografías se tomaron en un microscopio electrónico de barrido FESEM JEOL JSM-7600F con un voltaje de 10 y 15 kV y aumentos de 2.5 a 10 mil X, acoplado a estas micrografías se obtuvo el espectro de electrones dispersados para conocer la composición química de la muestra mediante un detector Oxford Instruments X Max.

Se midieron los espectros de absorbancia en un equipo CARY 5000 UV-VIS-NIR de Agilent Technologies en un rango de 200 nm a 1800 nm usando el accesorio de esfera integradora, y el espectro Raman usando un microscopio Raman DRX 3 en un rango de 20 cm<sup>-1</sup> a 3100 cm<sup>-1</sup> usando un láser de 780 nm.

El espectro de fotoelectrones de rayos X se midió en un equipo K-Alpha Surface Analysis de Thermo Fisher Scientific con un cañón de rayos X que utiliza la línea K $\alpha$  monocromada de

aluminio de 1486.6 eV a 12 kV y 40 W de potencia. Se tomó en un barrido general de 0 a 1350 eV con 1 eV/paso y la energía de paso de 100 eV y mediante pequeñas ventanas con 0.1 eV/paso y la energía de paso de 50 eV.

Las pruebas electroquímicas se realizaron en un equipo Galvanostato-Potenciostato BioLogic SP 150, para esto se realizaron electrodos con el material que se sometieron a voltamperometrías cíclicas, carga-descarga galvanostáticas, descarga a circuito abierto y se tomó la espectroscopía de impedancia para encontrar la curva de Nyquist del material.

La pasta para realizar el electrodo se realizó usando 0.2 g del material, 0.005 g de grafeno, 50  $\mu$ l de resina acrílica, 2 ml de agua desionizada, 10  $\mu$ l de dispersante iónico y 0.005 g de antrazol para formar una pasta, el sustrato que se utilizó fue PET-ITO (PET con un recubrimiento de óxido de estaño dopado con indio), se colocaron en el sustrato 10  $\mu$ l de la pasta de tal manera que el área fuera de 0.5 cm<sup>2</sup>.

El arreglo en la celda que se utilizó fue de dos electrodos, en donde el electrodo de trabajo fue el que se hizo con el material mientras que de contraelectrodo se utilizó una punta de grafito, en la celda se colocaron 10 ml de cada uno de los diferentes electrolitos.

#### ***4.5. Preparación de electrolitos para las pruebas electroquímicas***

Se hizo la comparación entre dos tipos de electrolitos diferentes, el primero se realizó como está reportado por Figueroa y colaboradores [75] en el cual se utiliza un medio ácido para la transferencia de carga, mientras que el segundo tipo de electrolito es un solvente eutéctico en donde se varió la razón de donador y aceptor de puentes de hidrógeno, para la síntesis de estos solventes se siguió lo reportado en la literatura [55,67,76].

Para el electrolito de medio ácido se usó alcohol polivinílico (PVA), acetona, agua desionizada y ácido fosfórico en una razón en peso de 0.4:1:1:0.8 para cada reactivo, respectivamente.

El procedimiento que se siguió se muestra en la Figura 10, en 25 ml de agua desionizada se disolvieron 10 g de PVA, una vez que se disolvió por completo se agregaron 31.6 ml de acetona y se dejó homogeneizar la solución, por último, se agregaron 15.4 ml de ácido fosfórico, esto hizo que la solución se volviera más viscosa hasta el punto de casi parecer un gel. Se almacenó para luego ser utilizado.

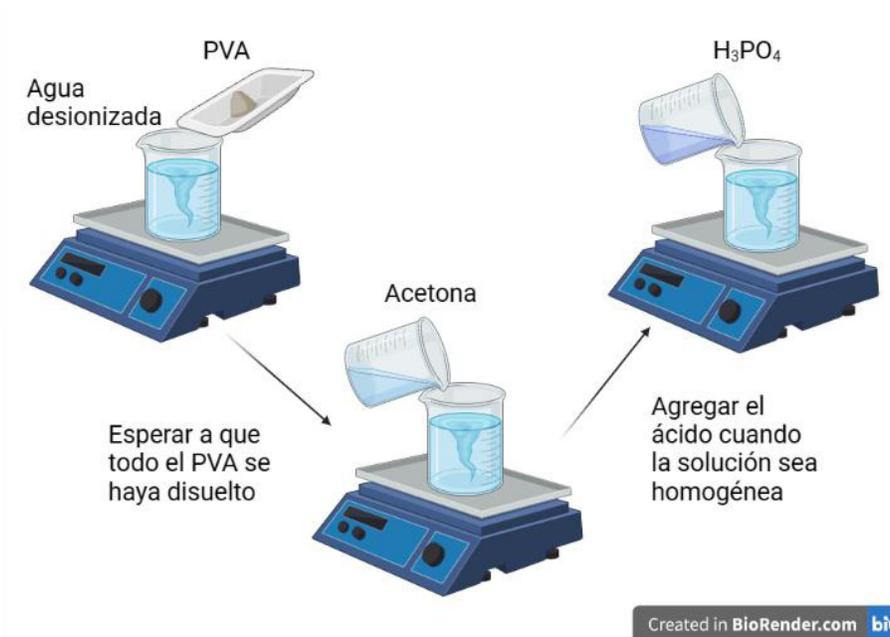


Figura 10.- Síntesis del electrolito de medio ácido.

Para el solvente eutéctico se utilizaron dos relaciones diferentes de etilenglicol (EG) y cloruro de colina (ChCl).

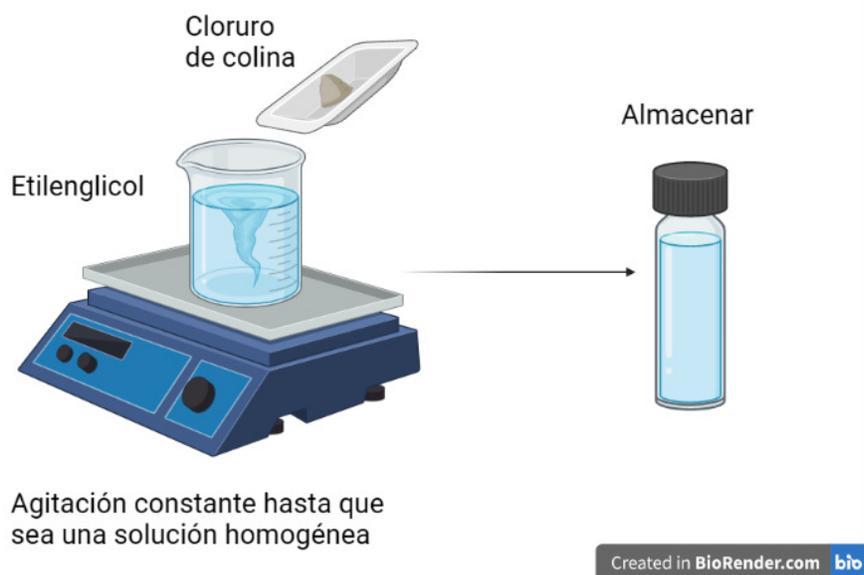


Figura 11.- síntesis del solvente eutéctico.

Las relaciones que se utilizaron fueron 2:1 y 1:1 de EG y ChCl, respectivamente. Como se aprecia en la Figura 11, la síntesis consiste en agregar el ChCl al EG mientras se mantiene en agitación constante. Para la relación 1:1 se utilizaron 4.2 ml de EG y 10.5 g de ChCl, el tiempo que se mantuvo bajo agitación fue de 168 horas, después de este tiempo se obtuvo una solución translúcida y viscosa. Para la relación 2:1 de ChCl y EG se utilizaron 5.6 ml de EG y 7 g de ChCl y se mantuvo bajo agitación durante 2 horas hasta que se obtuvo una solución translúcida y viscosa. Ambos electrolitos se almacenaron para ser utilizados posteriormente.

## 5. Resultados y discusión

Los resultados que se presentan se obtuvieron con los parámetros descritos en la parte de caracterizaciones del desarrollo experimental, primero se presentan las caracterizaciones estructurales y morfológicas del material, luego se muestran las espectroscopías del material haciendo una relación entre la parte estructural y optoelectrónico, por último, se presentan las pruebas electroquímicas que se realizaron para encontrar el comportamiento del material.

### 5.1. Difracción de Rayos X

Se tomaron los patrones de difracción de los cristales del yoduro de estaño precursor para conocer la pureza de estos, este patrón se muestra en la Figura 12. Este patrón corresponde al tetrayoduro de estaño ( $\text{SnI}_4$ ) con grupo espacial  $\text{Pa-3}(205)$  y sistema cristalino cúbico [77].

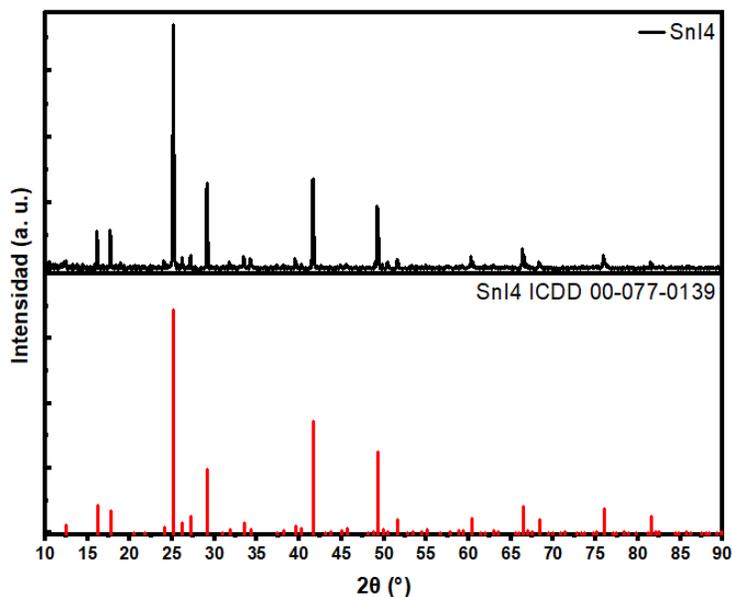


Figura 12.- Patrón de difracción de los cristales obtenidos de yoduro de estaño.

Se puede observar que el material precursor es altamente cristalino, no se observan picos que no correspondan a la fase reportada, por lo que no hay impurezas que el equipo sea capaz de detectar, dando un alto grado de pureza del yoduro. Esto es importante ya que el partir de precursores puros es indispensable en este método de síntesis, además de que sintetizar un precursor altamente puro reduce el costo del material.

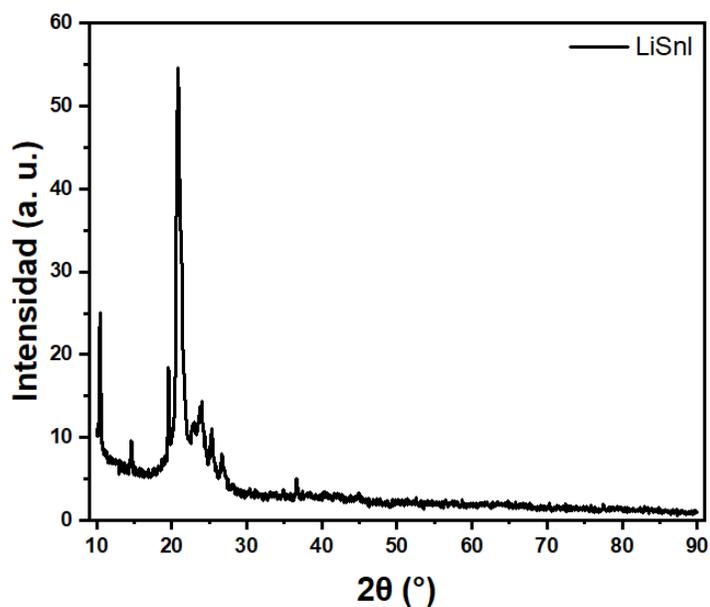


Figura 13.- Patrón de difracción del yodoestañoato de litio.

El patrón de difracción del LiSnI se muestra en la Figura 13, en la literatura no se encuentra información alguna sobre la presencia de esta fase, Dimesso y colaboradores [78] reportan una perovskita de litio, plomo y yodo en donde hay presencia de LiI y PbI como impurezas debido a su método de síntesis, en este trabajo reportan no haber encontrado la carta de difracción del material obtenido, pero que el pico de mayor intensidad en el difractograma

(alrededor de  $26^\circ$ ) es debido a la perovskita. Ya que no existe una carta de difracción para este material, se compara contra lo reportado en la literatura para perovskitas de halogenuros, tanto inorgánicas como híbridas, esto con el fin de encontrar alguna similitud en la estructura.

El factor de Goldschmidt calculado para este material es de 0.70, lo cual está por fuera de los valores de referencia que darían una estructura cúbica, hexagonal, romboédrica, tetragonal u ortorrómbica, por lo que la estructura que se está formando sería trigonal o monoclinica. Al comparar con la literatura estas últimas estructuras, se encontró que los picos característicos se encuentran en bajos ángulos de difracción, lo cual se muestra en el difractograma del material sintetizado.

Los radios iónicos son de 0.60 pm para el litio [79], 0.71 pm para el estaño [80] y 2.16 pm para el yodo [81], así se puede observar que aunque el lito sea un elemento más ligero, su radio iónico es similar al del estaño, por lo que la distorsión de la estructura sería mayor y tendería a aumentar el tamaño de la celda cristalina, ya que al colocarse en los espacios entre los octaedros, estos se separarían más de tal forma que dejarían de formar una estructura cúbica.

Mediante la fórmula de Scherrer para el cálculo de cristalito se determinó el tamaño promedio que se obtuvo para estos. Se utilizó el pico en  $20.83^\circ$ , con una anchura de la mitad del pico de  $0.84^\circ$  y una constante de forma de 0.9, dando como resultado una  $\tau=19.22$  nm, por lo que se puede decir que el tamaño de cristalito es pequeño.

Está reportado que algunas perovskitas híbridas tienen estructuras monoclinicas y triclinicas cuando se usan cationes orgánicos de tamaño similar al catión que forma los octaedros, dando como resultados patrones de difracción en donde sus picos principales están alrededor de  $20^\circ$  y no presentan pico de difracción por encima de  $50^\circ$  [44,82–85].

Con esto, se puede decir que el material que se obtuvo es similar a las perovskitas con estructuras monoclinicas o trigonales, debido a que el radio iónico del litio y del estaño son similares y su factor de Goldschmidt es pequeño.

## ***5.2. Microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de electrones dispersados.***

Las imágenes obtenidas se muestran en la Figura 14, la a) es el aumento a 10 mil de la b) y la c) es el aumento a 10 mil de la d). Se aprecia la forma de poliedros formados por capas con una distribución homogénea que se aglomeran para formar cúmulos del material, esto puede ser debido a los agentes ligandos que están reportados que quedan en la superficie en esta ruta de síntesis.

Como se puede apreciar en la Figura 14-a) y c), el grosor de estas capas es menor a 500 nm y en cada una de ellas se forman escalones y rugosidades que pueden permitir una mayor cantidad de sitios activos en procesos electroquímicos, estos escalones se podrían identificar como los bordes del cristalito, ya que se encontró que su tamaño promedio es de 19.22 nm. El análisis químico muestra la presencia de carbono y oxígeno, así como de yodo, estaño y oro, este último por el recubrimiento que se le dio al material para hacerlo más conductor y

que las imágenes pudieran ser más nítidas, el litio al ser un elemento muy ligero, no se puede detectar debido a la sensibilidad del equipo.

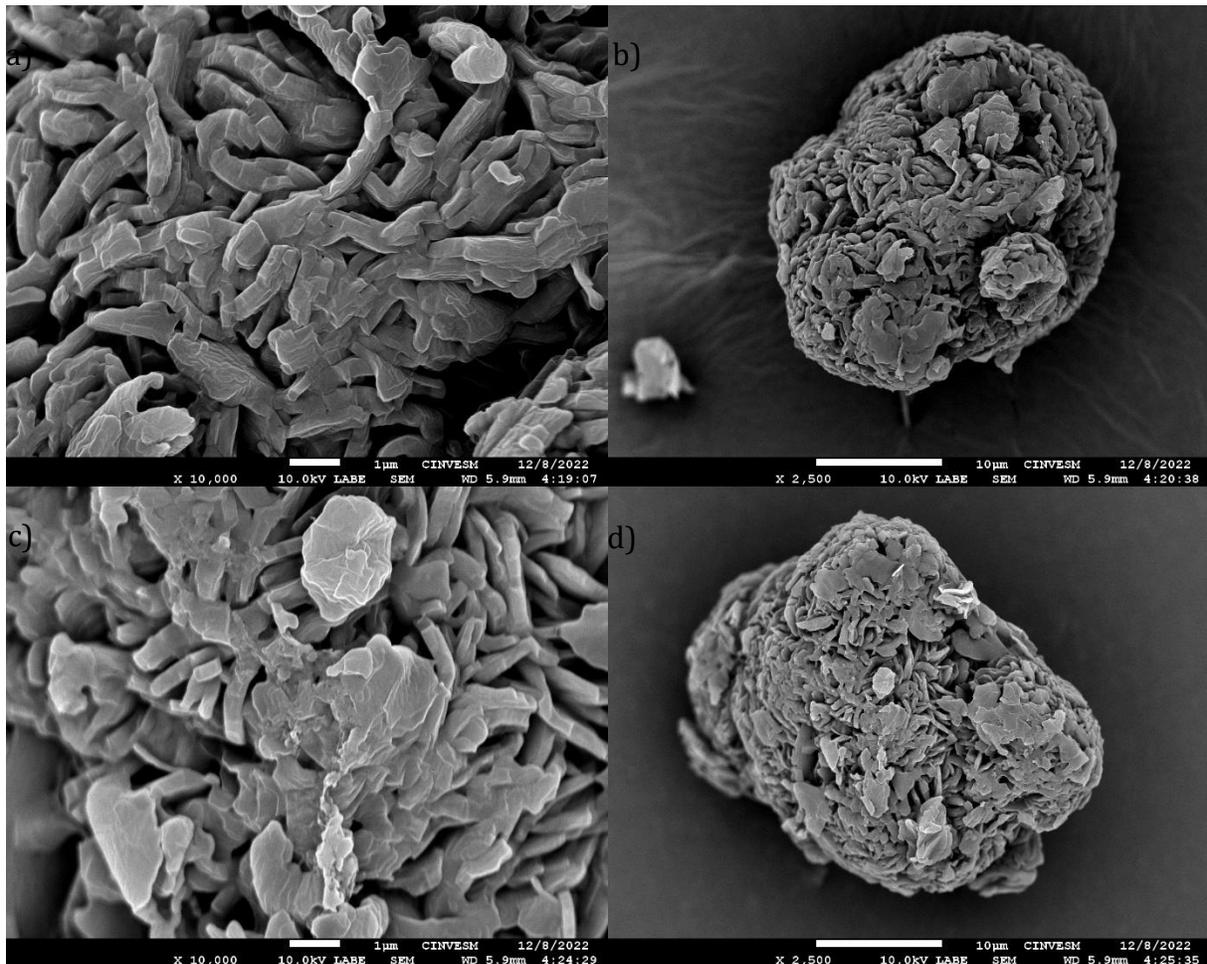


Figura 14.- Micrografías del LiSnI con diferente aumento y en diferente zona del material.

Para este análisis, se usó la zona que se ve en la Figura 14-d), el análisis muestra un 80.81% de carbono, 13.97% de oxígeno, 0.66% de estaño, 0.34% de yodo y 4.23% de oro, todo en porcentaje peso. La cantidad de carbono tan grande se puede deber a la gradilla que se utilizó y a la presencia de ligandos en la superficie que estabilizan el material a condiciones

ambientales, la presencia de oxígeno de igual forma se asocia a estos ligandos, ya que el agente que se utilizó fue el AO (un ácido carboxílico de cadena larga).

La presencia de estos ligandos con sus grupos funcionales se puede confirmar mediante las espectroscopías, ya que tienen bandas de absorción y modos vibracionales característicos.

### ***5.3. Espectroscopía de Absorción y Raman***

El espectro de absorción UV-Vis se muestra en la Figura 15, se muestra el espectro desde el UV hasta el NIR para identificar las regiones de absorción asociadas a grupos orgánicos de los ligandos utilizados en la síntesis.

La absorción en la región cercana al infrarrojo en la Figura 15-a) corresponde a lo reportado para ácidos grasos, la absorción alrededor de 1200 nm se relaciona con los segundos armónicos del enlace C-H y con las vibraciones de encogimiento de los dobles enlaces CH=CH, la región entre 1300 y 1500 nm se asocia al primer armónico del agua, esto se puede deber al agua que se adsorbe por los ligandos en el ambiente, por último, la absorción alrededor de 1700 nm se asocia al primer armónico del enlace C-H que forman los grupos funcionales en una cadena larga [86].

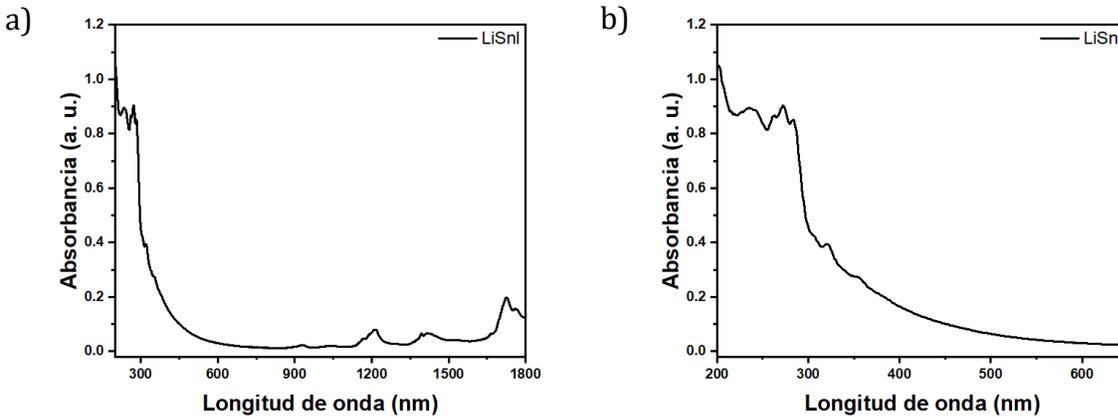


Figura 15.- Espectro de absorción a) UV-Vis-NIR y b) UV-Vis.

En la Figura 15-b) se aprecia solo la región UV y visible del espectro, las perovskitas de halogenuros son utilizadas por su amplio espectro de absorción que en algunos casos se llega a extender hasta la zona cercana al infrarrojo [87]. Al variar el catión en la estructura, el nivel de Fermi se ve afectado, de tal forma que se puede alejar o acercar a la banda de conducción provocando un incremento o disminución del band gap.

Como mencionan Narayanan y colaboradores [42], se puede modificar el nivel de Fermi al cambiar el catión en una estructura tipo perovskita. Así que al usar un catión con una configuración electrónica más pequeña (en comparación con el cesio o con los cationes orgánicos que normalmente se utilizan), el nivel de Fermi disminuiría su valor energético por lo que la separación de bandas sería mayor y de esta forma se incrementaría el valor del band gap, en otras palabras, el espectro de absorción presentaría un corrimiento hacia el azul.

Para las perovskitas de cesio con la forma  $ABX_3$  está reportado que sus espectros de absorción empiezan en el infrarrojo cercano y consiste en una sola banda ancha que se

extiende hasta el visible y UV [88], mientras que las perovskitas de cesio con la forma  $A_2BX_6$  tienen más de una banda de absorción que abarca desde el infrarrojo cercano hasta el violeta [39,70,87,89]. El espectro de la Figura 15-b) muestra varias bandas que empiezan alrededor de 400 nm, con una forma similar los espectros reportados para las perovskitas de cesio pero recorrido hacía el azul, esto se asocia a que el litio tiene orbitales similares al cesio pero que están más cercanos al núcleo, por lo que la separación entre el nivel de Fermi y la banda de conducción sería mayor provocando una absorción de energías mayores para poder realizar una transición electrónica.

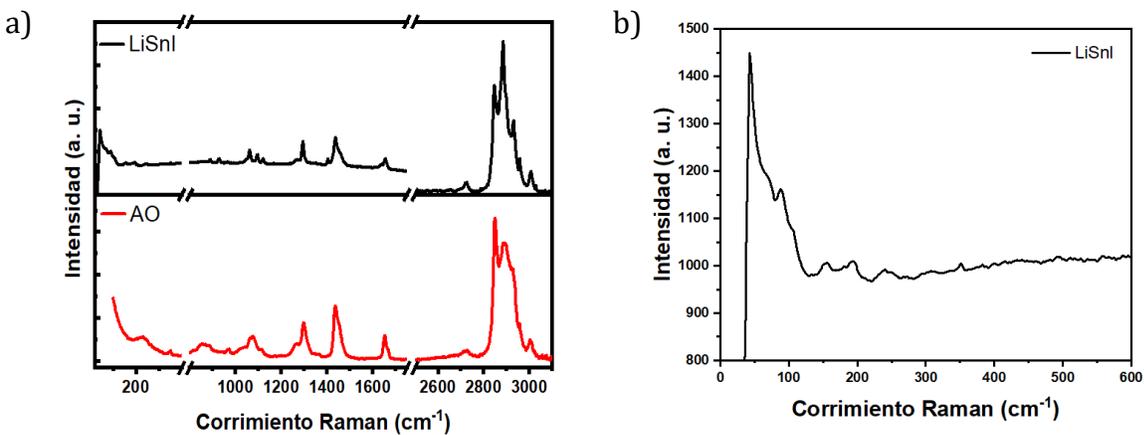


Figura 16.- Espectro Raman del yodoestañato de litio a) comparado contra ácido oleico y b) en región de bajo número de onda.

En la Figura 16-a) se aprecia en negro el espectro Raman del LiSnI y en rojo el del AO, esto para identificar si alguno de los grupos funcionales está quedando en la superficie del material. Para las perovskitas de halogenuros inorgánicas están reportadas señales en el espectro Raman por debajo de  $500\text{ cm}^{-1}$ , por lo que todas las señales entre  $700$  y  $3300\text{ cm}^{-1}$  las podemos asociar directamente a la presencia de los ligandos en el material, esto se

confirma tanto en espectro de electrones dispersados como en el espectro de absorbancia en la región cercana al infrarrojo.

Por otra parte, analizando la Figura 16-b) se aprecian vibraciones a bajos números de onda, lo cual es característico de materiales inorgánicos debido a sus fuertes enlaces. Hay que recordar que un espectro Raman se construye con las vibraciones y rotaciones que genera una estructura al absorber una longitud de onda determinada y lo que se ve en la gráfica es la energía que perdieron los fotones al interactuar con el material. Para un sólido cristalino, estas vibraciones no suelen ser muy energéticas por lo que las señales Raman se encuentran en bajos números de onda [90].

Para las perovskitas de halogenuros con estaño existen múltiples modos vibracionales Raman reportados entre 40 y 300  $\text{cm}^{-1}$ , la mayoría asociados a vibraciones simétricas o asimétricas del enlace X-Sn-X, donde X representa al halógeno, también para los estiramientos simétricos y asimétricos del enlace Sn-X, todo dentro de los octaedros y tetraedros que forman en la estructura, las señales Raman que indican la interacción con el catión A se encuentran en números de onda debajo de 70  $\text{cm}^{-1}$  dependiendo del catión que se esté utilizando [91].

Del espectro que se obtuvo se destacan las señales en 42.66 y 66.77  $\text{cm}^{-1}$  las cuales, según lo reportado en la literatura, están relacionadas con la interacción del catión alcalino con los octaedros de la estructura, el pico en 87.98  $\text{cm}^{-1}$  se relaciona con el estiramiento asimétrico de los enlaces Sn-X mientras que la banda en 105.48  $\text{cm}^{-1}$  se asocia a los estiramientos simétricos del mismo enlace. El pico en 155.48  $\text{cm}^{-1}$  se debe a la vibración del tetraedro que se forma con el estaño y el yodo en la estructura, los picos que se encuentran en 182.48,

194.05 y 210.44  $\text{cm}^{-1}$  se asocian a los modos asimétricos triples degenerados de los enlaces X-Sn-X, por último, los picos en 240.33, 250.94 y 267.33  $\text{cm}^{-1}$  está reportado que se pueden generar debido a la torsión que genera el catión A en la estructura del material [39,71,91,92].

De estos espectros se infiere que en la superficie del material quedan ligandos orgánicos que se utilizan en la ruta de síntesis, además de que si presentan bandas de absorción y modos vibracionales característicos de las perovskitas de yodo-estaño.

#### **5.4. Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X**

Los espectros se muestran en la Figura 17, se muestra el espectro en barrido amplio y las deconvoluciones de los niveles de energía del yodo, estaño y litio.

En la Figura 17-a) se aprecia la presencia de carbono y de oxígeno en el barrido general, considerando que esta técnica es de análisis superficial y por lo visto en las espectroscopías, era de esperarse la presencia de estos elementos, que se atribuyen a los ligandos en la superficie de este.

En la Figura 17-b) se muestra el espectro del nivel 3d correspondiente al yodo, en donde podemos ver las curvas correspondientes a los espines 3/2 ( $\sim 631$  eV) y 5/2 ( $\sim 619$  eV) de los electrones de enlace. Dimesso y colaboradores [37,93] encontraron que los picos centrados en esas energías correspondían a la interacción de  $\text{I}^-$  con iones de metales alcalinotérreos, los cuales tienen una configuración similar a los metales alcalinos y con los metales alcalinos (grupo al que pertenece el litio), así que estas señales corresponderían a la interacción entre el yodo y el litio en el material.

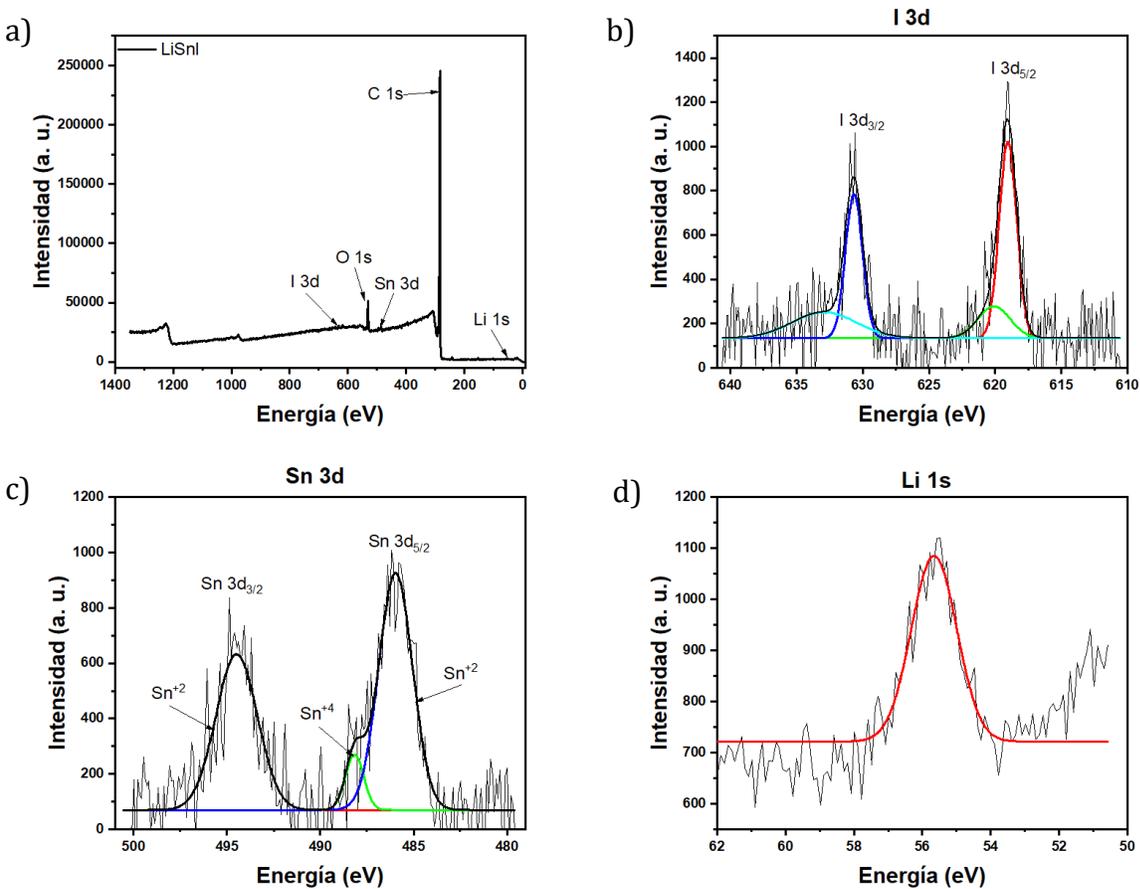


Figura 17.- Espectro de fotoelectrones de rayos X en a) barrido general y en ventanas pequeñas (b, c y d) del LiSnI.

El espectro del estaño muestra curvas características a los espines 3/2 y 5/2 del nivel 3d (Figura 17-c)), al deconvolucionar estas curvas se encontró que la señal centrada en 494 eV corresponde al estaño II junto con la centrada en 486 eV (curvas roja y azul) mientras que la señal en 488 eV corresponde al estaño IV [40,41,93], ambas señales debidas a la perturbación del estaño en el tetraedro de la estructura.

El espectro de la Figura 17-d) muestra una sola curva en la deconvolución, esta no empata con lo reportado para compuestos de litio con oxígeno y/o carbono, cuya energía de enlace

está por debajo de los 56 eV. El espectro está centrado en 55.6 eV, lo cual está reportado que corresponde a la interacción del litio con halógenos [94,95].

Las señales que se detectan del litio, yodo y estaño son bajas debido a que en la superficie se mantienen los ligandos que se utilizaron en la síntesis, esto se reafirma con lo encontrado en la espectroscopía Raman y UV-Vis, en donde hay bandas asociadas a los enlaces C-H, C=H y C-O. Los resultados de esta técnica sugieren que la mayor parte del material está formado por estaño divalente y hay interacción del yodo con el litio formando tetraedros.

### **5.5. Pruebas electroquímicas**

Los resultados de las pruebas electroquímicas se presentan a continuación, los electrodos que se utilizaron se describen en la parte del desarrollo experimental. En la Figura 18 se muestran las curvas de voltamperometría cíclica del material en diferentes electrolitos, la densidad de corriente se encontró utilizando la concentración en masa del material en la pasta y dividir la corriente obtenida entre esta cantidad.

En la Figura 18 se muestran las voltamperometrías cíclicas del material utilizando diferentes electrolitos, en la Figura 18-a) se muestran las curvas obtenidas utilizando el electrolito ácido, el cual ya se describió anteriormente como una mezcla de PVA, ácido fosfórico, acetona y agua desionizada, se observa un comportamiento de doble capa electroquímica al no haber picos asociados a oxidación o reducción en esta ventana (0-0.8V), obteniendo una densidad de corriente máxima de alrededor de 20 mA/g.

En la Figura 18-b) y c) se muestran las voltamperometrías del material utilizando como electrolito los solventes eutécticos descritos en la parte experimental. Ambos muestran

comportamiento de doble capa electroquímica, pero con una mayor densidad de corriente que lo mostrado utilizando el electrolito ácido. La mayor densidad de corriente se alcanzó con una velocidad de barrido de 500 mV/s en el solvente SE 2-1, llegando a casi 60 mA/g.

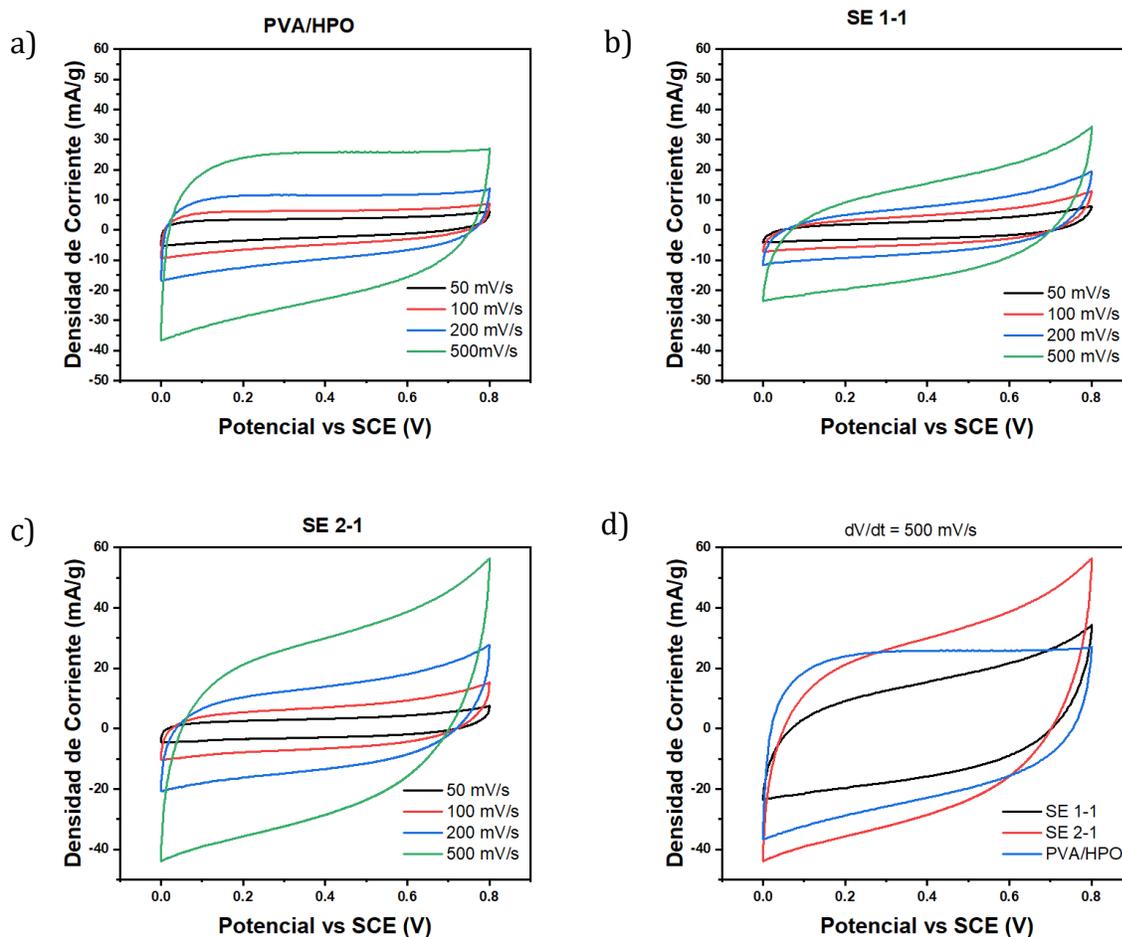


Figura 18.- Voltamperometrías cíclicas a diferentes tasas de cambio de potencial para a) electrolito ácido, b) y c) solventes eutécticos, d) comparación entre ellos.

En la Figura 18-d) se muestra la comparación entre cada sistema, utilizando las curvas obtenidas con la velocidad de barrido de 500 mV/s, en donde se evidencia que la mejor respuesta se obtuvo con el SE 2-1.

En la Figura 19 se muestran las curvas de carga-descarga galvanostática para los solventes eutécticos. Se puede observar que el comportamiento es similar al de un capacitor, ya que tanto el tiempo de carga como de descarga son pequeños para las diferentes corrientes.

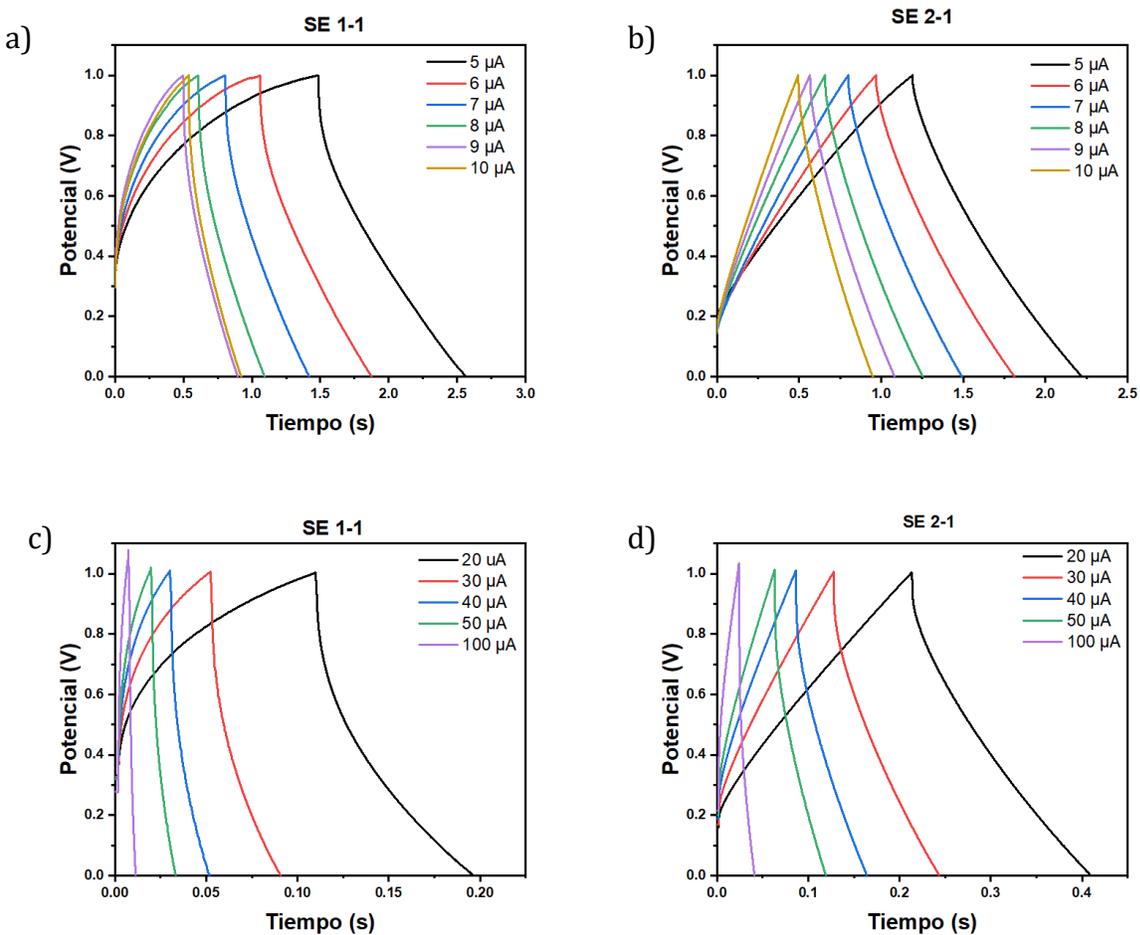


Figura 19.- Curvas de carga-descarga para el material utilizando solventes eutécticos.

En la Figura 19-a) y b) se muestran las curvas para corrientes menores o iguales a 10  $\mu\text{A}$ , en donde vemos que el proceso completo va de 1 a 2 segundos. Mientras que en la Figura 19-c)

y d) se muestran las curvas para las corrientes mayores de 10  $\mu\text{A}$  y menores a 100  $\mu\text{A}$ , en donde los tiempos de carga-descarga ya van en orden de los milisegundos.

En la Tabla 1 y Tabla 2 se muestran los tiempos que se obtuvieron en las curvas. Se observa que las curvas con el SE 2-1 tienen un comportamiento más simétrico que las que se obtuvieron con el SE 1-1.

*Tabla 1.- Tiempos de carga y descarga para el sistema con solventes eutécticos usando bajas corrientes.*

<b>Corriente (<math>\mu\text{A}</math>)</b>	<i>SE 1-1</i>		<i>SE 2-1</i>	
	<b>Tiempo de carga (s)</b>	<b>Tiempo de descarga (s)</b>	<b>Tiempo de carga (s)</b>	<b>Tiempo de descarga (s)</b>
5	1.49	1.07	1.19	1.03
6	1.06	0.81	0.97	0.84
7	0.80	0.62	0.80	0.69
8	0.61	0.48	0.66	0.59
9	0.50	0.40	0.57	0.51
10	0.54	0.38	0.50	0.45

*Tabla 2.- Tiempos de carga y descarga para el sistema con solventes eutécticos usando altas corrientes.*

<b>Corriente (<math>\mu\text{A}</math>)</b>	<i>SE 1-1</i>		<i>SE 2-1</i>	
	<b>Tiempo de carga (ms)</b>	<b>Tiempo de descarga (ms)</b>	<b>Tiempo de carga (ms)</b>	<b>Tiempo de descarga (ms)</b>
20	109.80	86.60	213.40	196.40
30	52.20	38.60	127.60	116.20
40	30.20	51.60	86.20	78.20
50	19.80	13.60	62.99	56.41
100	7.40	4.00	23.80	17.20

De la misma forma, se puede observar que los resultados para el SE 2-1 en cuestión de tiempos de descarga son mayores en comparación con el SE 1-1, por lo que la corriente de carga se puede aumentar.

En la Figura 20 se muestran las curvas de carga-descarga galvanostática para a) el electrolito ácido y b) la comparación entre los diferentes electrolitos que se utilizaron, para el PVA/HPO se utilizaron corrientes más bajas que para los solventes eutécticos ya que la carga y descarga se produjo a una velocidad mayor, en la Figura 20.b) se puede observar que el tiempo de descarga a una corriente de  $10 \mu\text{A}$  es 100 veces menor para el electrolito ácido en comparación a los solventes eutécticos.

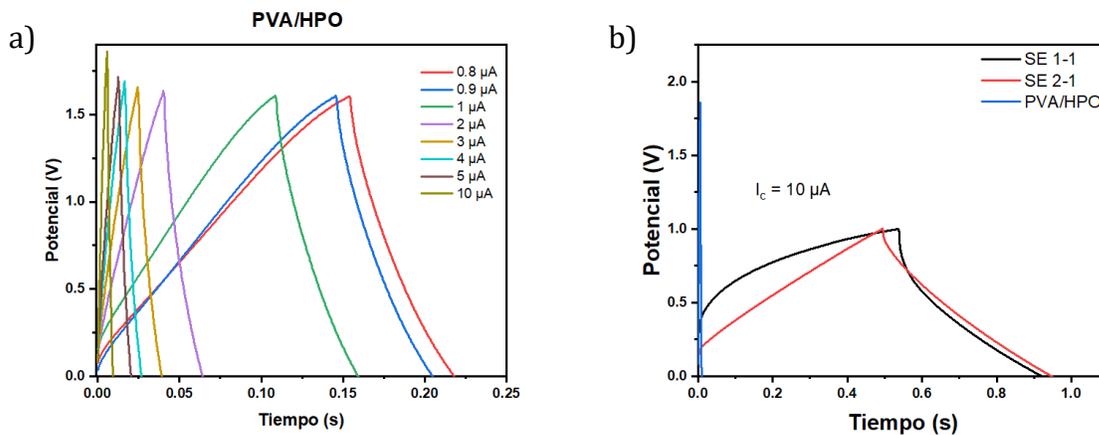


Figura 20.- Curvas de carga-descarga para a) electrolito ácido y b) comparación entre electrolitos utilizados.

En la Tabla 3 se muestran los tiempos de carga-descarga obtenidos para este sistema, la forma de la curva es de un triángulo isósceles pero la corriente es muy baja para poder utilizarla en la mayoría de los dispositivos, a pesar de que los tiempos sean cortos.

Este sistema también tiene un comportamiento de capacitor, en donde la curva se vuelve simétrica para las corrientes mayores a  $5 \mu\text{A}$ , para que se pueda usar en dispositivos como capacitor, la corriente debe ser más alta y los tiempos cortos.

Tabla 3.- Tiempos de carga y descarga para el sistema con electrolito ácido.

<b>Corriente (<math>\mu\text{A}</math>)</b>	<b>Tiempo de carga(ms)</b>	<b>Tiempo de descarga (ms)</b>
0.8	153.9	65.2
0.9	145.6	60.4
1	108.6	51.8
2	40.2	25.2
3	24.4	16.0
4	16.4	11.6
5	12.6	9.0
10	5.6	5.0

Con los tiempos de descarga para cada corriente de carga-descarga se encontró la capacitancia, energía y potencia específica del sistema tal como la reportan [23], estos resultados se muestran en la Tabla 4,

Tabla 5 y Tabla 4 se observa que los mejores resultados se obtuvieron para el SE 2-1, donde se obtuvo una capacitancia específica de 83.79 F/g, una densidad de energía de 10.78 mWh/kg y una densidad de potencia de 2257.23 W/kg. Estos valores, según Choi y colaboradores [96], corresponden a un sistema que se puede usar como capacitor en microelectrónica (dispositivos portátiles).

Tabla 4.- Capacitancias específicas para los solventes eutécticos calculadas a partir de la carga-descarga para corrientes bajas.

<b>Corriente (<math>\mu\text{A}</math>)</b>	<i>SE 1-1</i>			<i>SE 2-1</i>		
	<b>Capacitancia (F/g)</b>	<b>Energía (mWh/kg)</b>	<b>Potencia (W/kg)</b>	<b>Capacitancia (F/g)</b>	<b>Energía (mWh/kg)</b>	<b>Potencia (W/kg)</b>
5	80.84	1.97	6.62	83.79	1.76	6.15
6	64.17	2.04	9.09	69.67	2.03	8.68
7	47.85	2.19	12.70	57.92	2.24	11.67
8	38.32	2.14	16.03	49.62	2.49	15.22
9	31.98	2.25	20.26	42.26	2.77	19.55
10	29.58	2.71	25.69	37.26	3.02	24.16

Tabla 5.- Capacitancias específicas para los solventes eutécticos calculadas a partir de la carga-descarga para corrientes altas.

Corriente ( $\mu\text{A}$ )	SE 1-1			SE 2-1		
	Capacitancia (F/g)	Energía (mWh/kg)	Potencia (W/kg)	Capacitancia (F/g)	Energía (mWh/kg)	Potencia (W/kg)
20	7.05	2.36	98.25	16.80	5.10	93.53
30	3.19	2.33	217.79	10.09	6.69	207.29
40	4.15	5.71	398.24	6.86	7.92	364.57
50	1.15	2.22	588.89	4.95	8.93	570.22
100	0.36	2.46	2218.18	1.52	10.78	2257.23

Tabla 6.- Capacitancias específicas calculadas a partir de la carga-descarga para el electrolito ácido.

Corriente ( $\mu\text{A}$ )	Capacitancia (mF/g)	Energía ( $\mu\text{Wh/kg}$ )	Potencia (W/kg)
0.8	576.61	26.23	1.45
0.9	555.29	29.56	1.76
1	485.16	30.73	2.13
2	242.97	58.08	8.29
3	156.79	81.64	18.37
4	116.45	102.71	31.87
5	90.31	124.56	49.82
10	51.08	271.91	195.78

En la Figura 21 se muestran las descargas a circuito abierto de los sistemas con los diferentes electrolitos, cabe resaltar que para el sistema con PVA/HPO se usó una corriente 3 órdenes de magnitud menor a la de los solventes eutécticos, ya que el software del equipo marcaba error al utilizar la misma corriente, esto se puede deber a la poca capacidad de almacenar energía para este.

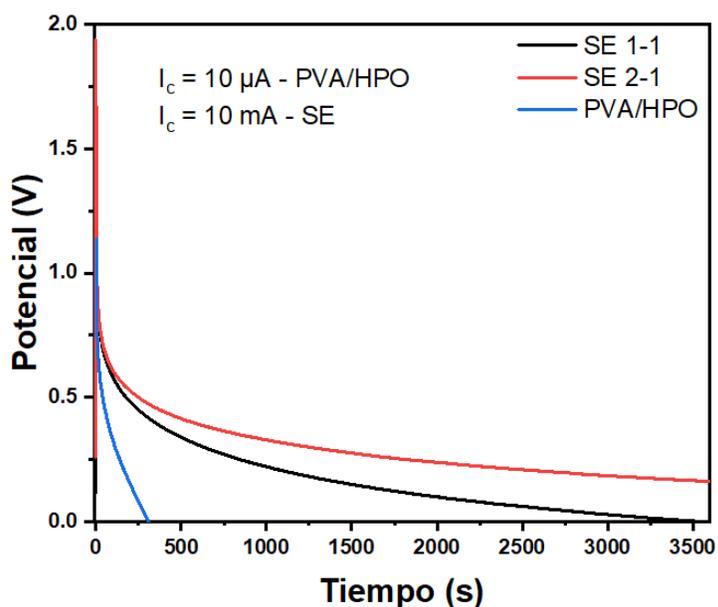


Figura 21.- Descarga a circuito abierto de las celdas con los diferentes electrolitos.

La corriente de carga se aplicó durante 0.1 s, después de esto se quitó el pulso y se mantuvo el sistema en circuito abierto, esto para observar la carga que se podría mantener en cada caso. Para el PVA/HPO y SE 1-1 el potencial cayó por completo a los 5 y 58 minutos, respectivamente. Esto es congruente con los datos encontrados, ya que el sistema con PVA/HPO no es capaz de almacenar mucha carga y la libera de forma rápida, el SE 1-1 tiene la capacidad de almacenar una mayor cantidad de carga en comparación con el PVA/HPO, pero la termina liberando por completo.

Por otra parte, se observa que el SE 2-1 después de una hora de descarga mantiene un potencial de alrededor de 170 mV, con una tendencia asintótica a este valor. Este

comportamiento es similar al de una batería y es congruente con los datos calculados ya que este sistema es el que presentó una mayor densidad de energía y de potencia.

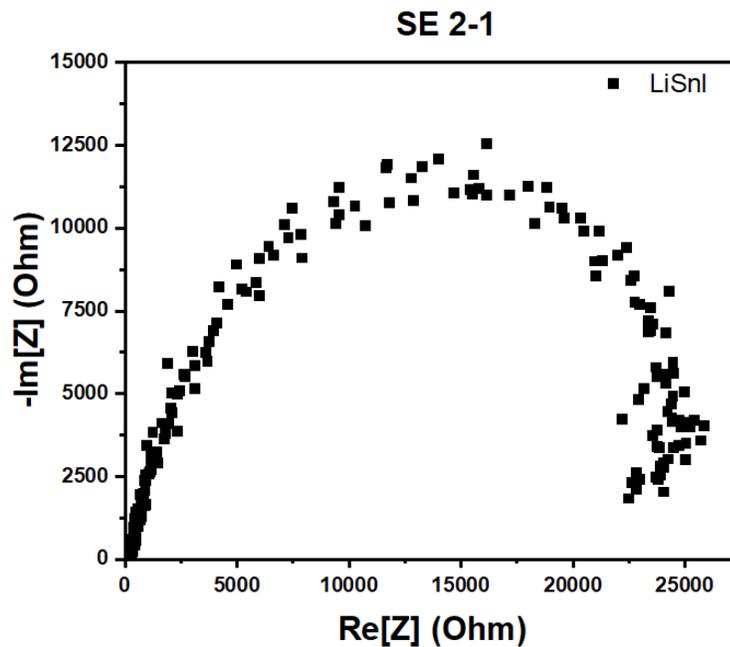


Figura 22.- Curva de Nyquist para el material utilizando el SE 2-1.

Con base en los resultados obtenidos, se utilizó el sistema con SE 2-1 para encontrar la impedancia mediante la curva de Nyquist, la cual se muestra en la Figura 22. De acuerdo con lo reportado por Laschuk y colaboradores [25], la resistencia del electrolito se encuentra con la intersección del semicírculo con el eje X para frecuencias altas, dando un valor de 57  $\Omega$ .

Además, se puede encontrar la constante de tiempo del sistema, conociendo la resistencia a la transferencia de carga (el diámetro del semicírculo) la cual es de alrededor de 25 k $\Omega$  y la capacitancia de doble capa del sistema, cuyo valor calculado es de 6.37  $\mu\text{F}$ . La constante de

tiempo, que da información sobre qué tan rápido se lleva a cabo la transferencia de carga en el sistema tiene un valor de 0.159 s.

Tabla 7.- Comparación entre el sistema obtenido y lo reportado en literatura.

<b>Material</b>	<b>Electrolito</b>	<b>Capacitancia específica (F/g)</b>	<b>Potencia específica (W/kg)</b>	<b>Energía específica (Wh/kg)</b>	<b>Referencia</b>
<i>MAPbBr<sub>3</sub></i>	<i>No acuoso (tetrafluoroborato tetrabutilamonio)</i>	85	1875	7.8	Zhang y colaboradores (2020) [43]
<i>rGO-CNT</i>	<i>Líquido iónico (BMIMF<sub>4</sub>)</i>	222	1190	94.5	Jha y colaboradores (2012) [97]
<i>CNT@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	<i>Acuoso (KOH 2M)</i>	115.5	1400	74.7	Guan y colaboradores (2015) [98]
<i>CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub></i>	<i>Estado sólido</i>	532 mF/cm <sup>2</sup> *	-----	34.2	Slonopas y colaboradores (2019) [99]
<i>LiSnI</i>	<i>No acuoso (Solvente eutéctico)</i>	83.79	2275.23	0.101	Este trabajo

A continuación, en la Tabla 7 se muestran los resultados obtenidos en este trabajo comparados con los resultados para diferentes sistemas que se proponen como supercapacitores.

Se puede observar que los sistemas de almacenamiento de energía que utilizan líquidos iónicos y/o electrodos basados en materiales de carbono u óxidos metálicos se encuentran por arriba de los resultados obtenidos en este trabajo, la ventaja que aquí se tiene es que el material es de fácil preparación y no contamina al medio ambiente.

Ahora al comparar contra materiales similares (perovskitas de halogenuros) vemos que los resultados obtenidos están a la par, e incluso por encima, que lo reportado en la literatura. Con la misma ventaja de que es un sistema que no contamina el medio ambiente y que es de fácil preparación.

## 6. Conclusiones

Se logró obtener un material cristalino del cual no se ha reportado nada anteriormente, el patrón de difracción se asemeja a uno de una estructura monoclinica o triclinica para los materiales tipo perovskita, debido a que no se ha reportado este material en la literatura solo se puede comparar contra materiales de esta misma familia que sean similares, con un corrimiento en los picos de difracción. Se confirma la presencia de Li, Sn y I en el material mediante los espectros de fotoelectrones de rayos X, también se encontraron modos de vibración similares a las perovskitas reportadas en la literatura. El espectro de absorción presenta un corrimiento hacía longitudes de onda más pequeñas en comparación con las perovskitas que se han reportado, esto se debe al catión que se utilizó, ya que al ser el litio un catión más pequeño con una menor densidad de energía altera los niveles energéticos moviendo así la banda prohibida del material (o band gap) haciendo que sea más grande esta separación entre la banda de valencia y la de conducción.

En las pruebas electroquímicas se encontró que el material con el electrolito muestran un comportamiento de doble capa, al comparar los solventes eutécticos contra un electrolito de estado sólido que utiliza ácido como es el PVA/HPO se encontró que los solventes eutécticos tienen mejores resultados obteniendo mejores tiempo de carga-descarga para corrientes 3 órdenes de magnitud mayores, además de que la capacitancia específica que se alcanzó con los solventes eutécticos fue 4 órdenes de magnitud mayor en comparación con el PVA/HPO, esta tendencia se mantuvo con las densidades de energía y de potencia.

La capacitancia específica máxima obtenida fue de 83.79 F/g, la mayor densidad de energía fue de 10.78 mWh/kg y la mayor densidad de potencia que se obtuvo fue de 2257.23 W/kg,

todo esto para el solvente eutéctico SE 2-1, estos resultados corresponden al comportamiento de un capacitor. Al hacer la prueba de descarga a circuito abierto, se observa que el sistema puede mantener un voltaje constante de 170 mV después de una hora, lo que indica que se podría utilizar como parte de una batería.

Por último, se obtuvo la curva de Nyquist del material para medir las impedancias en donde se encontró que el SE 2-1 tiene una resistencia interna de  $57 \Omega$  y la capacitancia de la celda que se utilizó fue de  $6.37 \mu\text{F}$ , debido a la cantidad tan pequeña de material en el electrodo, este es un buen resultado y da pie a futuras investigaciones en donde se pueda perfeccionar la ruta de síntesis y la forma de preparar la celda electroquímica.

## 7. Referencias

- [1] M.E. Şahin, F. Blaabjerg, A. Sangwongwanich, A Comprehensive Review on Supercapacitor Applications and Developments, *Energies*. 15 (2022) 1–26. <https://doi.org/10.3390/en15030674>.
- [2] Wind And Solar Provided A Record 10% Of The World's Power Generation In 2021, (n.d.). <https://www.forbes.com/sites/rpapier/2022/07/04/wind-and-solar-provided-a-record-10-of-the-worlds-power-in-2021/?sh=f4bb5b514aaa> (accessed February 1, 2023).
- [3] A. Harjanne, J.M. Korhonen, Abandoning the concept of renewable energy, *Energy Policy*. 127 (2019) 330–340. <https://doi.org/10.1016/J.ENPOL.2018.12.029>.
- [4] A. Kalair, N. Abas, M.S. Saleem, A.R. Kalair, N. Khan, Role of energy storage systems in energy transition from fossil fuels to renewables, *Energy Storage*. 3 (2021) e135. <https://doi.org/10.1002/EST2.135>.
- [5] M.I. Balzannikov, E.G. Vyshkin, HYDROELECTRIC POWER PLANTS' RESERVOIRS AND THEIR IMPACT ON THE ENVIRONMENT, *Rēzeknes Augstsk.* 1 (2011).
- [6] R. Zhang, J. Zhou, Y. Wang, Multi-objective optimization of hydrothermal energy system considering economic and environmental aspects, *Int. J. Electr. Power Energy Syst.* 42 (2012) 384–395. <https://doi.org/10.1016/J.IJEPES.2012.03.031>.
- [7] S. Sharma, K.K. Jain, A. Sharma, Solar Cells: In Research and Applications—A Review, *Mater. Sci. Appl.* 06 (2015) 1145–1155. <https://doi.org/10.4236/MSA.2015.612113>.

- [8] F. Dawood, M. Anda, G.M. Shafiullah, Hydrogen production for energy: An overview, *Int. J. Hydrogen Energy*. 45 (2020) 3847–3869. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2019.12.059>.
- [9] S. Banerjee, P. Sinha, K.D. Verma, T. Pal, B. De, J. Cherusseri, P.K. Manna, K.K. Kar, Capacitor to supercapacitor, *Springer Ser. Mater. Sci.* 300 (2020) 53–89. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-43009-2\\_2/COVER](https://doi.org/10.1007/978-3-030-43009-2_2/COVER).
- [10] R. Vicentini, J.P. Aguiar, D. Santos, R. Beraldo, R. Venâncio, Ragone Plots for Electrochemical Double-Layer Capacitors High surface area carbon-based electrodes for Energy storage and supply View project Human bone quality View project, (n.d.). <https://doi.org/10.1002/batt.202100093>.
- [11] What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors?, (2004). <https://doi.org/10.1021/cr020730k>.
- [12] T.T. Grove, M.F. Masters, R.E. Miers, Determining dielectric constants using a parallel plate capacitor, (2005). <https://doi.org/10.1119/1.1794757>.
- [13] J. Xie, P. Yang, Y. Wang, T. Qi, Y. Lei, C.M. Li, Puzzles and confusions in supercapacitor and battery: Theory and solutions, *J. Power Sources*. 401 (2018) 213–223. <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2018.08.090>.
- [14] Z. Stojek, The electrical double layer and its structure, *Electroanal. Methods Guid. to Exp. Appl.* (2010) 3–9. [https://doi.org/10.1007/978-3-642-02915-8\\_1/COVER](https://doi.org/10.1007/978-3-642-02915-8_1/COVER).
- [15] B.E. Conway, V. Birss, J. Wojtowicz, The role and utilization of pseudocapacitance for

- energy storage by supercapacitors, *J. Power Sources*. 66 (1997) 1–14.  
[https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(96\)02474-3](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(96)02474-3).
- [16] A. Vlad, N. Singh, J. Rolland, S. Melinte, P.M. Ajayan, J.-F. Gohy, Hybrid supercapacitor-battery materials for fast electrochemical charge storage, *Sci. Reports* 2014 41. 4 (2014) 1–7. <https://doi.org/10.1038/srep04315>.
- [17] D.C. Grahame', *MATHEMATICAL THEORY OF THE FARADAIC ADMITTANCE (Pseudocapacity and Polarization Resistance)*, (1952).
- [18] P.M. Biesheuvel, S. Porada, J.E. Dykstra, The difference between Faradaic and non-Faradaic electrode processes, (2021).
- [19] P.A. Gokturk, S. Suzer, Probing the Dynamics of Non-Faradaic Processes in Ionic Liquids at Extended Time and Length Scales Using XPS with AC Modulation, *J. Phys. Chem. C*. 125 (2021) 41. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c01292>.
- [20] A.G. Olabi, Renewable energy and energy storage systems, *Energy*. 136 (2017) 1–6. <https://doi.org/10.1016/J.ENERGY.2017.07.054>.
- [21] P.T. Kissinger, W.R. Heineman, Cyclic voltammetry, *J. Chem. Educ.* 60 (1983) 702–706. <https://doi.org/10.1021/ED060P702>.
- [22] A.P.R. Fernandez, E.A. Périgo, R.N. Faria, Simulation of galvanostatic charge-discharge curves of carbon-based symmetrical electrochemical supercapacitor with organic electrolyte employing potential dependent capacitance and time domain analytical expressions, *J. Energy Storage*. 51 (2022) 2352–152.

<https://doi.org/10.1016/j.est.2022.104471>.

- [23] Y.L. Zhang, C. Sun, Z.S. Tang, High specific capacitance and high energy density supercapacitor electrodes enabled by porous carbon with multilevel pores and self-doped heteroatoms derived from Chinese date, *Diam. Relat. Mater.* 97 (2019) 107455. <https://doi.org/10.1016/J.DIAMOND.2019.107455>.
- [24] Electrochemical impedance spectroscopy for better electrochemical measurements - PubMed, (n.d.). <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/14619851/> (accessed March 1, 2023).
- [25] N.O. Laschuk, E. Bradley Easton, O. V Zenkina, Reducing the resistance for the use of electrochemical impedance spectroscopy analysis in materials chemistry, (2021). <https://doi.org/10.1039/d1ra03785d>.
- [26] P. Sharma, V. Kumar, Current Technology of Supercapacitors: A Review, *J. Electron. Mater.* 49 (2020) 3520–3532. <https://doi.org/10.1007/S11664-020-07992-4/METRICS>.
- [27] W. Ye, H. Wang, J. Ning, Y. Zhong, Y. Hu, New types of hybrid electrolytes for supercapacitors, *J. Energy Chem.* 57 (2021) 219–232. <https://doi.org/10.1016/J.JECHEM.2020.09.016>.
- [28] C. Zhong, Y. Deng, W. Hu, J. Qiao, L. Zhang, J. Zhang, A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 7484–7539. <https://doi.org/10.1039/C5CS00303B>.

- [29] T.-B. Song, Q. Chen, H. Zhou, C. Jiang, H.-H. Wang, Y. Yang, Y. Liu, J. You, Perovskite solar cells: film formation and properties, (2013). [www.rsc.org/materialsA](http://www.rsc.org/materialsA) (accessed March 29, 2023).
- [30] S. Brittman, G. Widia, P. Adhyaksa, E.C. Garnett, The expanding world of hybrid perovskites: materials properties and emerging applications, (n.d.). <https://doi.org/10.1557/mrc.2015.6>.
- [31] S.A. Veldhuis, P.P. Boix, N. Yantara, M. Li, T.C. Sum, N. Mathews, S.G. Mhaisalkar, Perovskite Materials for Light-Emitting Diodes and Lasers, *Adv. Mater.* 28 (2016) 6804–6834. <https://doi.org/10.1002/ADMA.201600669>.
- [32] L. Zhang, C. Sun, T. He, Y. Jiang, J. Wei, Y. Huang, M. Yuan, High-performance quasi-2D perovskite light-emitting diodes: from materials to devices, *Light Sci. Appl.* 2021 101. 10 (2021) 1–26. <https://doi.org/10.1038/s41377-021-00501-0>.
- [33] X.K. Liu, W. Xu, S. Bai, Y. Jin, J. Wang, R.H. Friend, F. Gao, Metal halide perovskites for light-emitting diodes, *Nat. Mater.* 2020 201. 20 (2020) 10–21. <https://doi.org/10.1038/s41563-020-0784-7>.
- [34] T. Fang, F. Zhang, S. Yuan, H. Zeng, J. Song, Recent advances and prospects toward blue perovskite materials and light-emitting diodes, *InfoMat.* 1 (2019) 211–233. <https://doi.org/10.1002/INF2.12019>.
- [35] B.W. Boote, H.P. Andaraarachchi, B.A. Rosales, R. Blome-Fernández, F. Zhu, M.D. Reichert, K. Santra, J. Li, J.W. Petrich, J. Vela, E.A. Smith, Unveiling the Photo-and

- Thermal-Stability of Cesium Lead Halide Perovskite Nanocrystals, (2019).  
<https://doi.org/10.1002/cphc.201900432>.
- [36] N. Soetan, W.R. Erwin, A.M. Tonigan, D. Greg Walker, R. Bardhan, Solvent-Assisted Self-Assembly of CsPbBr<sub>3</sub> Perovskite Nanocrystals into One-Dimensional Superlattice, *J. Phys. Chem. C* 8 (2017) 36. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b03939>.
- [37] L. Dimesso, C. Das, T. Mayer, W. Jaegermann, Investigation of earth-alkaline (EA 5 Mg, Ca, Sr) containing methylammonium tin iodide perovskite systems, *J. Mater. Sci.* 53 (n.d.). <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1545-0>.
- [38] X. Guo, T. Ming Koh, B. Febriansyah, G. Han, S. Bhaumik, J. Li, N. Fadilah Jamaludin, B. Ghosh, X. Chen, S. Mhaisalkar, N. Mathews, Cesium Oleate Passivation for Stable Perovskite Photovoltaics, (2019). <https://doi.org/10.1021/acsami.9b08026>.
- [39] F.J. Amaya Suazo, S. Shaji, D.A. Avellaneda, J.A. Aguilar-Martínez, B. Krishnan, Solar cell using spray casted Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> perovskite thin films on chemical bath deposited CdS yielding high open circuit voltage, *Sol. Energy*. 207 (2020) 486–495. <https://doi.org/10.1016/J.SOLENER.2020.06.101>.
- [40] F. Li, H. Fan, J. Zhang, J.H. Huang, P. Wang, C. Gao, L.M. Yang, Z. Zhu, A.K.Y. Jen, Y. Song, K.J. Jiang, Trihydrazine Dihydriodide-Assisted Fabrication of Efficient Formamidinium Tin Iodide Perovskite Solar Cells, *Sol. RRL*. 3 (2019) 1900285. <https://doi.org/10.1002/SOLR.201900285>.
- [41] P. Wang, F. Li, K.J. Jiang, Y. Zhang, H. Fan, Y. Zhang, Y. Miao, J.H. Huang, C. Gao, X. Zhou,

- F. Wang, L.M. Yang, C. Zhan, Y.L. Song, Ion Exchange/Insertion Reactions for Fabrication of Efficient Methylammonium Tin Iodide Perovskite Solar Cells, *Adv. Sci.* 7 (2020) 1903047. <https://doi.org/10.1002/ADVS.201903047>.
- [42] S. Narayanan, N. Parikh, M.M. Tavakoli, M. Pandey, M. Kumar, A. Kalam, S. Trivedi, D. Prochowicz, P. Yadav, Metal Halide Perovskites for Energy Storage Applications, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2021 (2021) 1201–1212. <https://doi.org/10.1002/EJIC.202100015>.
- [43] R. Kumar, A. Kumar, P.S. Shukla, G. Das Varma, D. Venkataraman, M. Bag, Photorechargeable Hybrid Halide Perovskite Supercapacitors, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 14 (2022) 35592–35599. [https://doi.org/10.1021/ACSAMI.2C07440/SUPPL\\_FILE/AM2C07440\\_SI\\_001.PDF](https://doi.org/10.1021/ACSAMI.2C07440/SUPPL_FILE/AM2C07440_SI_001.PDF).
- [44] M. Liang, W. Lin, Z. Lan, J. Meng, Q. Zhao, X. Zou, I.E. Castelli, T. Pullerits, S.E. Canton, K. Zheng, Electronic Structure and Trap States of Two-Dimensional Ruddlesden-Popper Perovskites with the Relaxed Goldschmidt Tolerance Factor, *ACS Appl. Electron. Mater.* 2 (2020) 1402–1412. [https://doi.org/10.1021/ACSAELM.0C00179/SUPPL\\_FILE/EL0C00179\\_SI\\_003.PDF](https://doi.org/10.1021/ACSAELM.0C00179/SUPPL_FILE/EL0C00179_SI_003.PDF).
- [45] Y. Fu, M.P. Hautzinger, Z. Luo, F. Wang, D. Pan, M.M. Aristov, I.A. Guzei, A. Pan, X. Zhu, S. Jin, Incorporating Large A Cations into Lead Iodide Perovskite Cages: Relaxed Goldschmidt Tolerance Factor and Impact on Exciton-Phonon Interaction, *ACS Cent. Sci.* 5 (2019) 1377–1386. [https://doi.org/10.1021/ACSCENTSCI.9B00367/SUPPL\\_FILE/OC9B00367\\_SI\\_004.CIF](https://doi.org/10.1021/ACSCENTSCI.9B00367/SUPPL_FILE/OC9B00367_SI_004.CIF).

- [46] T. Sato, S. Takagi, S. Deledda, B.C. Hauback, S.I. Orimo, Extending the applicability of the Goldschmidt tolerance factor to arbitrary ionic compounds, *Sci. Reports* 2016 61. 6 (2016) 1–10. <https://doi.org/10.1038/srep23592>.
- [47] S. Ramos-Terrón, A.D. Jodlowski, C. Verdugo-Escamilla, L. Camacho, G. De Miguel, Relaxing the Goldschmidt Tolerance Factor: Sizable Incorporation of the Guanidinium Cation into a Two-Dimensional Ruddlesden-Popper Perovskite, *Chem. Mater.* 32 (2020) 4024–4037. [https://doi.org/10.1021/ACS.CHEMMATER.0C00613/SUPPL\\_FILE/CM0C00613\\_SI\\_001.PDF](https://doi.org/10.1021/ACS.CHEMMATER.0C00613/SUPPL_FILE/CM0C00613_SI_001.PDF).
- [48] Z. Li, M. Yang, J.S. Park, S.H. Wei, J.J. Berry, K. Zhu, Stabilizing Perovskite Structures by Tuning Tolerance Factor: Formation of Formamidinium and Cesium Lead Iodide Solid-State Alloys, *Chem. Mater.* 28 (2016) 284–292. [https://doi.org/10.1021/ACS.CHEMMATER.5B04107/SUPPL\\_FILE/CM5B04107\\_SI\\_001.PDF](https://doi.org/10.1021/ACS.CHEMMATER.5B04107/SUPPL_FILE/CM5B04107_SI_001.PDF).
- [49] A.D. Jodlowski, C. Roldán-Carmona, G. Grancini, M. Salado, M. Ralaiarisoa, S. Ahmad, N. Koch, L. Camacho, G. De Miguel, M.K. Nazeeruddin, Large guanidinium cation mixed with methylammonium in lead iodide perovskites for 19% efficient solar cells, *Nat. Energy* 2017 212. 2 (2017) 972–979. <https://doi.org/10.1038/s41560-017-0054-3>.
- [50] X.C. Liu, R. Hong, C. Tian, Tolerance factor and the stability discussion of ABO 3-type ilmenite, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 20 (2009) 323–327. <https://doi.org/10.1007/S10854-008-9728-8/FIGURES/4>.

- [51] L. Chu, W. Ahmad, W. Liu, J. Yang, R. Zhang, Y. Sun, J. Yang, X. Li, Lead-Free Halide Double Perovskite Materials: A New Superstar Toward Green and Stable Optoelectronic Applications, *Nano-Micro Lett.* 11 (2019). <https://doi.org/10.1007/S40820-019-0244-6>.
- [52] A. Wang, Y. Guo, F. Muhammad, Z. Deng, Controlled Synthesis of Lead-Free Cesium Tin Halide Perovskite Cubic Nanocages with High Stability, *Chem. Mater.* 29 (2017) 6493–6501. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b02089>.
- [53] E.L. Smith, A.P. Abbott, K.S. Ryder, Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications, (2014). <https://doi.org/10.1021/cr300162p>.
- [54] Do Deep Eutectic Solvents Behave Like Ionic Liquid Electrolytes? A Perspective from the Electrode-Electrolyte Interface, (2021). <https://doi.org/10.1149/1945-7111/abde83>.
- [55] M.A. Kadhom, G.H. Abdullah, N. Al-Bayati, Studying Two Series of Ternary Deep Eutectic Solvents (Choline Chloride–Urea–Glycerol) and (Choline Chloride–Malic Acid–Glycerol), Synthesis and Characterizations, *Arab. J. Sci. Eng.* 42 (2017) 1579–1589. <https://doi.org/10.1007/s13369-017-2431-4>.
- [56] U. Mahanta, S. Choudhury, R.P. Venkatesh, S. Sarojiniamma, S.A. Ilangovan, T. Banerjee, Ionic-Liquid-Based Deep Eutectic Solvents as Novel Electrolytes for Supercapacitors: COSMO-SAC Predictions, Synthesis, and Characterization, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 8 (2020) 372–381. [https://doi.org/10.1021/ACSSUSCHEMENG.9B05596/SUPPL\\_FILE/SC9B05596\\_SI\\_0](https://doi.org/10.1021/ACSSUSCHEMENG.9B05596/SUPPL_FILE/SC9B05596_SI_0)

01.PDF.

- [57] E.L. Smith, A.P. Abbott, K.S. Ryder, Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications, *Chem. Rev.* 114 (2014) 11060–11082. [https://doi.org/10.1021/CR300162P/ASSET/IMAGES/LARGE/CR-2012-00162P\\_0004.JPEG](https://doi.org/10.1021/CR300162P/ASSET/IMAGES/LARGE/CR-2012-00162P_0004.JPEG).
- [58] X. Ren, J. Tang, C. Xu, al -, Y. Wang, Y. Zhou, W. Wang, J.-R. Chen, W.-T. Tsai, I.-W. Sun -, Do Deep Eutectic Solvents Behave Like Ionic Liquid Electrolytes? A Perspective from the Electrode-Electrolyte Interface, *J. Electrochem. Soc.* 168 (2021) 026503. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ABDE83>.
- [59] K.T.T. Tran, L.T.M. Le, A.L.B. Phan, P.H. Tran, T.D. Vo, T.T.T. Truong, N.T.B. Nguyen, A. Garg, P.M.L. Le, M. V. Tran, New deep eutectic solvents based on ethylene glycol - LiTFSI and their application as an electrolyte in electrochemical double layer capacitor (EDLC), *J. Mol. Liq.* 320 (2020) 114495. <https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2020.114495>.
- [60] M.A. Usman, O.K. Fagoroye, T.O. Ajayi, A.J. Kehinde, Ternary liquid–liquid equilibrium data for n-Hexane-Benzene-DES (choline chloride/ethylene glycol, choline chloride/glycerol, choline chloride/urea) at 303 K and 101.3 kPa, *Appl. Petrochemical Res.* 2020 103. 10 (2020) 125–137. <https://doi.org/10.1007/S13203-020-00252-W>.
- [61] M.A. Kadhom, G.H. Abdullah, N. Al-Bayati, Studying Two Series of Ternary Deep Eutectic Solvents (Choline Chloride–Urea–Glycerol) and (Choline Chloride–Malic Acid–Glycerol), *Synthesis and Characterizations*, *Arab. J. Sci. Eng.* 42 (2017) 1579–1589.

<https://doi.org/10.1007/S13369-017-2431-4/METRICS>.

- [62] W. Li, J. Hao, S. Mu, W. Liu, Electrochemical behavior and electrodeposition of Ni-Co alloy from choline chloride-ethylene glycol deep eutectic solvent, *Appl. Surf. Sci.* 507 (2020) 144889. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2019.144889>.
- [63] Z. Wang, T. Wu, X. Geng, J. Ru, Y. Hua, J. Bu, Y. Xue, D. Wang, The role of electrolyte ratio in electrodeposition of nanoscale FeCr alloy from choline chloride-ethylene glycol ionic liquid: A suitable layer for corrosion resistance, *J. Mol. Liq.* 346 (2022) 117059. <https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2021.117059>.
- [64] A. Mackowiak, P. Galek, K. Fic, A. Mackowiak, P. Galek, K. Fic, Cover Feature: Deep Eutectic Solvents for High-Temperature Electrochemical Capacitors (*ChemElectroChem* 21/2021), *ChemElectroChem.* 8 (2021) 3993–3993. <https://doi.org/10.1002/CELC.202101286>.
- [65] Y.J. Ju, C.H. Lien, K.H. Chang, C.C. Hu, D.S.H. Wong, Deep Eutectic Solvent-based Ionic Liquid Electrolytes for Electrical Double-layer Capacitors, *J. Chinese Chem. Soc.* 59 (2012) 1280–1287. <https://doi.org/10.1002/JCCS.201100698>.
- [66] A. Mackowiak, P. Galek, K. Fic, Deep Eutectic Solvents for High-Temperature Electrochemical Capacitors, *ChemElectroChem.* 8 (2021) 4028–4037. <https://doi.org/10.1002/CELC.202100711>.
- [67] K.T.T. Tran, L.T.M. Le, A.L.B. Phan, P.H. Tran, T.D. Vo, T.T.T. Truong, N.T.B. Nguyen, A. Garg, P.M.L. Le, M. V. Tran, New deep eutectic solvents based on ethylene glycol - LiTFSI

- and their application as an electrolyte in electrochemical double layer capacitor (EDLC), *J. Mol. Liq.* 320 (2020) 114495. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114495>.
- [68] C. Lu, M.W. Wright, X. Ma, H. Li, D.S. Itanze, J.A. Carter, C.A. Hewitt, G.L. Donati, D.L. Carroll, P.M. Lundin, S.M. Geyer, Cesium Oleate Precursor Preparation for Lead Halide Perovskite Nanocrystal Synthesis: The Influence of Excess Oleic Acid on Achieving Solubility, Conversion, and Reproducibility, *Chem. Mater.* 31 (2019) 62–67. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b04876>.
- [69] S. Ghosh, S. Paul, S. Kumar De, S. Ghosh, S. Paul, S.K. De, Communication Control Synthesis of Air-Stable Morphology Tunable Pb-Free Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> Perovskite Nanoparticles and Their Photodetection Properties, *Part. Part. Syst. Charact.* 35 (2018) 1800199. <https://doi.org/10.1002/ppsc.201800199>.
- [70] Y.S. Handayani, P. Wulandari, R. Hidayat, Controlled synthesis of lead-free perovskite Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> as hole transport layer in dye sensitized solar cells, *J. Phys. Conf. Ser.* 1080 (2018). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1080/1/012003>.
- [71] T.C. Dang, H.C. Le, D.L. Pham, S.H. Nguyen, T.T.O. Nguyen, T.T. Nguyen, T.D. Nguyen, Synthesis of perovskite Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> film via the solution processed approach: First study on the photoelectrochemical water splitting application, *J. Alloys Compd.* 805 (2019) 847–851. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.07.122>.
- [72] A. Wang, X. Yan, M. Zhang, S. Sun, M. Yang, W. Shen, X. Pan, P. Wang, Z. Deng, Controlled synthesis of lead-free and stable perovskite derivative Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> nanocrystals via a facile

- hot-injection process, *Chem. Mater.* 28 (2016) 8132–8140.  
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b01329>.
- [73] E.-P. Yao, Z. Yang, L. Meng, P. Sun, S. Dong, Y. Yang, Y. Yang, E. Yao, Z. Yang, L. Meng, P. Sun, S. Dong, Y. Yang, Communication High-Brightness Blue and White LEDs based on Inorganic Perovskite Nanocrystals and their Composites, (2017).  
<https://doi.org/10.1002/adma.201606859>.
- [74] Z. Hajizadeh, R. Taheri-Ledari, F.R. Asl, Identification and analytical methods, *Heterog. Micro Nanoscale Compos. Catal. Org. React.* (2021) 33–51.  
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-824527-9.00001-0>.
- [75] E. Figueroa-Gonzalez, R. Mendoza, A.I. Oliva, C. Gomez-Solis, L.S. Valle-Garcia, E. Oliva, V. Rodriguez-Gonzalez, A. Encinas, J. Oliva, Highly efficient and biodegradable flexible supercapacitors fabricated with electrodes of coconut-fiber/graphene nanoplates, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 55 (2021) 035501. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/AC2DB5>.
- [76] W. Dean, J. Klein, B. Gurkan, Do Deep Eutectic Solvents Behave Like Ionic Liquid Electrolytes? A Perspective from the Electrode-Electrolyte Interface, *J. Electrochem. Soc.* 168 (2021) 026503. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/abde83>.
- [77] F. Meller, I. Fankuchen, *IUCr*, The crystal structure of tin tetraiodide, *Urn:Issn:0365-110X*. 8 (1955) 343–344. <https://doi.org/10.1107/S0365110X55001035>.
- [78] L. Dimesso, M. Wussler, T. Mayer, E. Mankel, W. Jaegermann, L. Dimesso, M. Wussler, T. Mayer, E. Mankel, W. Jaegermann, Inorganic alkali lead iodide semiconducting APbI<sub>3</sub>

- (A = Li, Na, K, Cs) and  $\text{NH}_4\text{PbI}_3$  films prepared from solution: Structure, morphology, and electronic structure, *AIMS Mater. Sci.* 2016 3737. 3 (2016) 737–755.  
<https://doi.org/10.3934/MATERSCI.2016.3.737>.
- [79] Litio (Li) Propiedades químicas y efectos sobre la salud y el medio ambiente, (n.d.).  
<https://www.lenntech.es/periodica/elementos/li.htm> (accessed January 26, 2023).
- [80] Estaño (Sn) Propiedades químicas y efectos sobre la salud y el medio ambiente, (n.d.).  
<https://www.lenntech.es/periodica/elementos/sn.htm> (accessed January 26, 2023).
- [81] Yodo (I) Propiedades químicas y efectos sobre la salud y el medio ambiente, (n.d.).  
<https://www.lenntech.es/periodica/elementos/i.htm> (accessed January 26, 2023).
- [82] M. Reinoso, C.A. Otálora, G. Gordillo, Improvement Properties of Hybrid Halide Perovskite Thin Films Prepared by Sequential Evaporation for Planar Solar Cells, *Mater.* 2019, Vol. 12, Page 1394. 12 (2019) 1394.  
<https://doi.org/10.3390/MA12091394>.
- [83] W. Paritmongkol, N.S. Dahod, A. Stollmann, N. Mao, C. Settens, S.L. Zheng, W.A. Tisdale, Synthetic Variation and Structural Trends in Layered Two-Dimensional Alkylammonium Lead Halide Perovskites, *Chem. Mater.* 31 (2019) 5592–5607.  
[https://doi.org/10.1021/ACS.CHEMMATER.9B01318/SUPPL\\_FILE/CM9B01318\\_SI\\_002.ZIP](https://doi.org/10.1021/ACS.CHEMMATER.9B01318/SUPPL_FILE/CM9B01318_SI_002.ZIP).
- [84] N.S. Dahod, W. Paritmongkol, A. Stollmann, C. Settens, S.L. Zheng, W.A. Tisdale, Melting Transitions of the Organic Subphase in Layered Two-Dimensional Halide Perovskites,

- J. Phys. Chem. Lett. 10 (2019) 2924–2930.  
[https://doi.org/10.1021/ACS.JPCLETT.9B00983/SUPPL\\_FILE/JZ9B00983\\_SI\\_001.PDF](https://doi.org/10.1021/ACS.JPCLETT.9B00983/SUPPL_FILE/JZ9B00983_SI_001.PDF).
- [85] T. Luo, Y. Xia, J. Huang, X. Huang, Z. Wu, Y. Chen, X. Xu, W. Xie, P. Liu, C. Hu, X. Lu, T. Shi, Different structural evolutions of inorganic perovskite CsGeI<sub>3</sub>, *CrystEngComm*. 23 (2021) 4917–4922. <https://doi.org/10.1039/D1CE00364J>.
- [86] J. Francisco, G. Martín, M. Del Carmen López Barrera, M. Torres García, Q.-A. Zhang, P.Á. Mateos, Determination of the Acidity of Waste Cooking Oils by Near Infrared Spectroscopy, (n.d.). <https://doi.org/10.3390/pr7050304>.
- [87] G. Kapil, T. Ohta, T. Koyanagi, M. Vigneshwaran, Y. Zhang, Y. Ogomi, S.S. Pandey, K. Yoshino, Q. Shen, T. Toyoda, M.M. Rahman, T. Minemoto, T.N. Murakami, H. Segawa, S. Hayase, Investigation of Interfacial Charge Transfer in Solution Processed Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> Thin Films, *J. Phys. Chem. C*. 121 (2017) 13092–13100. [https://doi.org/10.1021/ACS.JPCC.7B04019/ASSET/IMAGES/LARGE/JP-2017-04019V\\_0009.JPEG](https://doi.org/10.1021/ACS.JPCC.7B04019/ASSET/IMAGES/LARGE/JP-2017-04019V_0009.JPEG).
- [88] L. Wang, P. Chen, P.S. Kuttipillai, I. King, R. Staples, K. Sun, R.R. Lunt, Epitaxial Stabilization of Tetragonal Cesium Tin Iodide, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 11 (2019) 53. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b05592>.
- [89] L. Peedikakkandy, P. Bhargava, Recrystallization and phase stability study of cesium tin iodide for application as a hole transporter in dye sensitized solar cells, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 33 (2015) 103–109. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.01.023>.

- [90] B. Dietzek, D. Cialla, M. Schmitt, J. Popp, Introduction to the fundamentals of Raman spectroscopy, Springer Ser. Opt. Sci. 158 (2010) 21–42. [https://doi.org/10.1007/978-3-642-12522-5\\_2/COVER](https://doi.org/10.1007/978-3-642-12522-5_2/COVER).
- [91] F.J. Amaya Suazo, S. Shaji, D.A. Avellaneda, J.A. Aguilar-Martínez, B. Krishnan, Single step deposition of Cs<sub>2</sub>SnI<sub>x</sub>Cl<sub>6-x</sub> thin films with uniform morphology, composition and high air stability, Mater. Sci. Semicond. Process. 115 (2020) 105115. <https://doi.org/10.1016/J.MSSP.2020.105115>.
- [92] A.G. Kontos, A. Kaltzoglou, E. Siranidi, D. Palles, G.K. Angeli, M.K. Arfanis, V. Psycharis, Y.S. Raptis, E.I. Kamitsos, P.N. Trikalitis, C.C. Stoumpos, M.G. Kanatzidis, P. Falaras, Structural Stability, Vibrational Properties, and Photoluminescence in CsSnI<sub>3</sub> Perovskite upon the Addition of SnF<sub>2</sub>, Inorg. Chem. 56 (2017) 84–91. [https://doi.org/10.1021/ACS.INORGCHEM.6B02318/ASSET/IMAGES/LARGE/IC-2016-02318M\\_0008.JPEG](https://doi.org/10.1021/ACS.INORGCHEM.6B02318/ASSET/IMAGES/LARGE/IC-2016-02318M_0008.JPEG).
- [93] L. Dimesso, C. Das, M. Stöhr, T. Mayer, W. Jaegermann, Properties of cesium tin iodide (Cs-Sn-I) systems after annealing under different atmospheres, Mater. Chem. Phys. 197 (2017) 27–35. <https://doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2017.05.018>.
- [94] P. Niehoff, S. Passerini, M. Winter, Interface Investigations of a Commercial Lithium Ion Battery Graphite Anode Material by Sputter Depth Profile X-ray Photoelectron Spectroscopy, 29 (2013) 5816. <https://doi.org/10.1021/la400764r>.
- [95] L.M. Riegger, R. Schlem, J. Sann, W.G. Zeier, J. Janek, Solid-State Batteries Hot Paper Lithium-Metal Anode Instability of the Superionic Halide Solid Electrolytes and

the Implications for Solid-State Batteries, (n.d.).  
<https://doi.org/10.1002/anie.202015238>.

- [96] D.H. Choi, C. Randall, E. Furman, B. Ma, U.B. Balachandran, S. Zhang, M. Lanagan, Energy and power densities of capacitors and dielectrics, *IEEE Int. Work. Integr. Power Packag. IWIPP 2015*. (2015) 52–55. <https://doi.org/10.1109/IWIPP.2015.7295976>.
- [97] N. Jha, P. Ramesh, E. Bekyarova, M.E. Itkis, R.C. Haddon, High Energy Density Supercapacitor Based on a Hybrid Carbon Nanotube–Reduced Graphite Oxide Architecture, *Adv. Energy Mater.* 2 (2012) 438–444. <https://doi.org/10.1002/AENM.201100697>.
- [98] C. Guan, J. Liu, Y. Wang, L. Mao, Z. Fan, Z. Shen, H. Zhang, J. Wang, Iron Oxide-Decorated Carbon for Supercapacitor Anodes with Ultrahigh Energy Density and Outstanding Cycling Stability, *ACS Nano*, 23 (2023) 15. <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b00582>.
- [99] A. Slonopas, H. Ryan, P. Norris, Ultrahigh energy density CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> perovskite based supercapacitor with fast discharge, *Electrochim. Acta.* 307 (2019) 334–340. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2019.03.221>.



León Gto., 19 de septiembre de 2023

DR. DAVID DELEPINE  
DIVISIÓN DE CIENCIAS E INGENIERÍAS, CAMPUS LEÓN  
DIRECTOR

P R E S E N T E

Apreciable Dr. Delepine, como miembro del jurado designado para evaluar el trabajo de grado titulado "***Síntesis de perovskitas de yodoestaño de litio y su aplicación en supercapacitores***" que sustenta el ***Lic. Luis Salvador Valle García*** con el fin de obtener el grado de Maestría en Ciencias Aplicadas, hago constar que he leído el trabajo y que **avalo** el contenido de éste como un trabajo de Tesis de Maestría.

Sin más por el momento, quedo de usted.

Atentamente

Una firma manuscrita en tinta que dice "Carlos E. Molina G.".

Dr. Carlos Eduardo Molina Guerrero  
Universidad de Guanajuato  
Profesor Asociado C  
División de Ciencias e Ingenierías-Campus León

**Asunto:** Carta  
León, GTO, 12 de agosto de 2023

DR. David Yves Ghislain Delepine  
Director  
División de Ciencias e Ingenierías,  
Universidad de Guanajuato campus León

Estimado Dr. David

Por este medio le notifico que he leído y dado mis comentarios al **C. Luis Salvador Valle Garcia** (NUA 434210) sobre su trabajo de tesis titulado **“Síntesis de perovskitas de yodoestaño de litio y su aplicación en supercapacitores”**. El C. Valle realizó los cambios sugeridos y tomando en cuenta cada detalle sobre su trabajo de tesis.

Por lo tanto, confirmo que el C. Luis Salvador Valle Garcia puede realizar los trámites para presentar su trabajo de tesis en las fechas que se establezcan.

Sin más por el momento me despido de usted agradeciendo su atención y quedo a sus órdenes.

ATENTAMENTE



---

**DR. EDUARDO MONTES RAMÍREZ**

PTP DCI - UG

Sinodal



Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN  
Unidad Mérida  
**Departamento de Física Aplicada**

“2023, Año de Francisco Villa”

Mérida, Yucatán a 13 de Septiembre de 2023.

**Dr. David Yves Ghislain Delepine**

Director

División de Ciencias e Ingenierías,

Universidad de Guanajuato campus León

Sirva la presente para notificarle que he leído la tesis titulada **“Síntesis de perovskitas de yodoestaño de litio y su aplicación en supercapacitores”** presentada por el estudiante Luis Salvador Valle García, por lo que hago constar que se han realizado los cambios y las recomendaciones sugeridas derivados de mi primera revisión y que por mi parte apruebo el contenido.

Por tal motivo, confirmo que el material presentado es adecuado para una tesis de grado por lo que el estudiante Valle García puede continuar con los trámites pertinentes para proceder con el examen de grado correspondiente.

Atentamente

---

**Dr. Miguel Ángel Ruíz Gómez**

Investigador por México CONAHCYT-CINVESTAV Mérida  
Sinodal

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE ZACATECAS**  
**“Francisco García Salinas”**  
**UNIDAD ACADÉMICA DE CIENCIAS QUÍMICAS**  
Campus Universitario Siglo XXI  
km. 0.6 Carr. Zacatecas-Guadalajara s/n  
Ejido La Escondida, 98160, Zacatecas, Zac  
Tel. 492-111-10-01, e-mail: alfonso.pinedo@uaz.edu.mx



13 de Septiembre de 2023

**Dr. David Yves Ghislain Delepine**  
**Director de División de Ciencias e Ingenierías**  
**Universidad de Guanajuato Campus León**  
**Presente:**

Por este medio, le informo que el alumno **Luis Salvador Valle García** (NUA 434210) ha atendido las correcciones que hice a su documento de tesis: **“Síntesis de perovskitas de yodoestaño de litio y su aplicación en supercapacitores”**. El documento se encuentra listo para programar su defensa ante el jurado. Quedo a sus órdenes para proporcionar información adicional. Sin más por el momento me despido de usted enviándole un cordial saludo.

A T E N T A M E N T E

Una firma manuscrita en tinta negra, que parece ser la del Dr. José Alfonso Pinedo Escobar.

---

Dr. en C. José Alfonso Pinedo Escobar